

Reaktivitätsstudien an Metalloxidclustern in der Gasphase: Bismutoxid-Clusterkationen als aktive Zentren bei der Alkenoxidation

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie
eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin
von

Dipl.-Chem. André Fielicke
geboren am 16.12.1971 in Eberswalde

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. Jürgen Mlynek

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Prof. Dr. Bernhard Ronacher

Gutachter: 1. Prof. Dr. Klaus Rademann
 2. Prof. Dr. Erhard Kemnitz
 3. Prof. Dr. Manfred Baerns

Tag der mündlichen Prüfung: 26.04.2001

Abstract

Insights into the reactivity of metal oxide clusters in the gas phase have been gained from total integral cross sections measured with gas targets and investigations of the reaction sequences at thermalized conditions in a fast flow reactor. These experiments have been carried out with a newly designed molecular beam apparatus, which is described in detail. Applying these two techniques, the reactions of bismuth oxide cluster cations with alkenes have been probed. The main reaction channel is the association of alkenes, but particular clusters bind molecular oxygen additionally. A mechanism for this activation of molecular oxygen and its transfer towards the hydrocarbon has been derived from the mass spectrometrically measured reaction sequence, which is supported by recent theoretical calculations (M. Bienati, Doctoral Thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2001)

Keywords: bismuth oxide, metal oxide cluster, reaction, alkene oxidation, heterogeneous catalysis

Kurzzusammenfassung

Aussagen zur Reaktivität von Metalloxidclustern in der Gasphase wurden aus Messungen von totalen integralen Wechselwirkungsquerschnitten an Gastargets abgeleitet und diese mit Untersuchungen des Reaktionsverlaufes unter thermalisierten Bedingungen in einem Fließreaktor korreliert. Diese Untersuchungen konnten mit einer speziell entwickelten Molekularstrahlapparatur ausgeführt werden, die detailliert beschrieben wird. Mittels dieser beider Methoden wurden die Reaktionen von Bismutoxid-Clusterkationen mit Alkenen untersucht. Als Hauptreaktionskanal wird hier eine Assoziation des Alkens festgestellt. Einzelne Clusterkationen lagern zusätzlich zum Alken molekularen Sauerstoff an. Aus der massenspektrometrisch beobachteten Reaktionsfolge wird ein Mechanismus für die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs und die Übertragung auf den Kohlenwasserstoff abgeleitet. Diese Resultate werden durch jüngste quantenchemische Rechnungen bestätigt. (M. Bienati, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 2001)

Schlagworte: Bismutoxid, Metalloxid-Cluster, Reaktionen, Alkenoxidation, Heterogene Katalyse

Bedenkt man, daß die Katalyse ein wahres „Land unbegrenzter Möglichkeiten“ ist, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß fortgesetzte experimentelle Forschungen nicht nur volle theoretische Aufklärung geben, sondern auch hinsichtlich einer weiteren Vervollkommnung des technischen Verfahrens Bedeutung zu erlangen vermögen.

(Alwin Mittasch)

Inhaltsverzeichnis

0	Zusammenfassung	1
1	Einführung	3
1.1	Die Größenabhängigkeit der Eigenschaften von Clustern	3
1.2	Cluster als Modellsysteme für aktive Zentren von Katalysatoren	3
1.3	Sauerstoffaktivierung und Alkenoxidation an Bismutoxiden	4
2	Methodische Grundlagen und Beschreibung des Experimentes	8
2.1	Untersuchungen an Teilchen im Molekularstrahl	8
2.1.1	Allgemeines	8
2.1.2	Aufbau der Molekularstrahlapparatur	8
2.2	Darstellung der Cluster	12
2.2.1	Methoden der Clustererzeugung	12
2.2.2	Aufbau und Funktionsprinzip der Clusterquelle	13
2.3	Messung von Wechselwirkungsquerschnitten der Clusterkationen mit atomaren und molekularen Gasen	17
2.3.1	Die Streuanordnung	17
2.3.2	Bestimmung der kinetischen Energie der Ionen im Molekularstrahl	18
2.4	Analyse der Clusterverteilung mit dem Flugzeitmassenspektrometer	23
2.4.1	Flugzeitmassenspektrometer und Ionenoptik	23
2.4.2	Der Kationendetektor	29
2.5	Steuerung des Experimentes und Datenerfassung	31
3	Ergebnisse und Diskussion	33
3.1	Bildung von Bismutoxid-Clusterkationen	33
3.1.1	Untersuchung der Bildungsbedingungen	33
3.1.1.1	Reine Bismut-Clusterkationen	33
3.1.1.2	Sauerstoff als Oxidationsmittel	34
3.1.1.3	N ₂ O als Oxidationsmittel	39
3.1.2	Bildungsprinzipien und Strukturen der Bismutoxid-Clusterkationen	41

3.2	Streuung von Bismutoxid-Clusterkationen an Kohlenwasserstoffen	45
3.2.1	Experimentelle Wechselwirkungsquerschnitte	45
3.2.2	Theoretische Modelle für die Berechnung von Stoßquerschnitten	50
3.2.2.1	Modell der harten Kugeln	50
3.2.2.2	Langevin-Modell für Ion-Molekül-Wechselwirkung	52
3.2.3	Abschätzung des Energieübertrages beim Stoß nach der „Impulsive Collision Transfer“-Theorie	54
3.3	Reaktionen von Bi_xO_y^+ mit Kohlenwasserstoffen im Fließreaktor	57
3.3.1	Analyse der Produktverteilung	57
3.3.2	Relative Reaktivitäten von Bi_3O_4^+ , Bi_4O_6^+ sowie Bi_6O_9^+	62
3.4	Die sequentielle Reaktion von Bi_4O_6^+ mit Ethen und molekularem Sauerstoff	66
3.4.1	Vorschlag eines Mechanismus	66
3.4.2	Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen	68
4	Schlußbemerkungen und Ausblick	71
	Anhang	74
	Quellenverzeichnis	
	Publikationsliste	
	Danksagung	
	Lebenslauf	

0 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Methoden konzipiert und experimentell umgesetzt, um Reaktivitäten von Metalloxidclustern in der Gasphase zu untersuchen. Beispielhaft wurden die Reaktionen von Bismutoxid-Clusterkationen mit Kohlenwasserstoffen betrachtet. Zu diesem Zweck wurde eine dreistufige Hochvakuumapparatur aufgebaut, in die als wesentliche Komponenten eine Laserverdampfungsclusterquelle mit angeschlossenem Reaktionskanal, eine gasgefüllte Streuzelle sowie ein Flugzeitmassenspektrometer integriert sind. Mit dieser Anordnung werden einerseits die Streuquerschnitte der Cluster an den Reaktionspartnern gemessen und diese andererseits mit dem Reaktionsverhalten der Cluster unter „Hochdruck“-Bedingungen (d. h. bis zu ca. 10 mbar Reaktand) korreliert. Hierbei ist es erstmalig möglich, identisch erzeugte Clusterverteilungen sowohl unter Streubedingungen als auch unter thermalisierten Bedingungen in einem Fließreaktor auf ihre Reaktivität hin zu charakterisieren.

Die totalen integralen Streuquerschnitte für die Wechselwirkung der Metalloxidcluster mit in der Streuzelle befindlichem Gas werden aus der Abnahme der Signalintensität der Cluster im Massenspektrum bei steigendem Gaspartialdruck ermittelt. Aus der Analyse der Streuquerschnitte für Metalloxidcluster verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung und Größe lassen sich Aussagen über unterschiedliche Reaktivitäten der Cluster gegenüber den Stoßpartnern ableiten. Dieses Verfahren erlaubt eine besonders effiziente Auslese hochreaktiver Species aus einer Clusterverteilung, da die Bestimmung der Streuquerschnitte für Cluster eines großen Massenbereiches parallel erfolgt; es erlaubt jedoch keine direkten Aussagen über die Art der Reaktion zwischen Cluster und Stoßpartner. Diese Informationen können durch Untersuchung der Reaktion im Fließreaktor erhalten werden. Die Änderungen der Eduktintensitäten und die Bildung von Produkten bei Zugabe von reaktiven Gasen zu einer Clusterverteilung werden dazu massenspektrometrisch charakterisiert. Aus der Analyse der Produktverteilung in Abhängigkeit vom Partialdruck des reaktiven Gases können Vorschläge für Reaktionsmechanismen abgeleitet werden. Durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Cluster- und Produktverteilungen sind thermodynamische Reaktionsdaten zugänglich (z. B. Dissoziationsenthalpie von $[\text{Bi}_4\text{O}_9\cdot\text{O}_2]^+$ $\Delta_{\text{Diss}}H = 0,43 \pm 0,05$ eV).

Mittels der oben beschriebenen Methoden wurden die Reaktionen von Bismutoxid-Clusterkationen Bi_xO_y^+ mit Kohlenwasserstoffen (Alkane: Methan, Propan, n-Butan; Alkene: Ethen, Propen, 1-Buten, 1,3-Butadien) in der Gasphase untersucht. Um Abhängigkeiten der Reaktivität von Clustergröße und -Zusammensetzung verstehen zu können, wurde zunächst der Einfluß der Clusterbildungsbedingungen auf die resultierenden Verteilungen von Bi_xO_y^+ untersucht. Daraus wurden Aussagen über die Stabilität und Bildungsprinzipien der Bismutoxid-Clusterkationen abgeleitet. Bei der Streuung dieser Oxidclusterverteilungen an den Kohlenwasserstoffen wurde festgestellt, daß die Wech-

selbstwirkungsquerschnitte von Oxiden der Zusammensetzung $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ ($n = 2$ und 3) für die Streuung an Alkenen um etwa 20 % erhöht sind gegenüber den Querschnitten von Oxidclustern mit höherem oder geringerem Sauerstoffgehalt. Dieser Effekt wird auf eine erhöhte Reaktivität dieser Kationen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ gegenüber den Alkenen zurückgeführt. Durch Zugabe der Alkene im Fließreaktor konnten stabile Reaktionsprodukte erzeugt und massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Der Hauptreaktionskanal für alle Oxidkationen Bi_xO_y^+ ist die Anlagerung von Alken. Dagegen wurde für Bi_4O_6^+ und Bi_6O_9^+ die sequentielle Anlagerung von Alken (Ethen oder Propen) und molekularem Sauerstoff unter Bildung von $\text{Bi}_4\text{O}_6(\text{Alken})\text{O}_2^+$ und $\text{Bi}_6\text{O}_9(\text{Alken})\text{O}_2^+$ beobachtet. Aus der Analyse der Verteilungen von Zwischen- und Folgeprodukten konnte ein Mechanismus für die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs und die Übertragung auf den Kohlenwasserstoff an einem Bi_4O_6^+ Clusterkation als aktivem Zentrum entwickelt werden. Diese experimentellen Resultate stimmen sehr gut überein mit DFT-Rechnungen zu Struktur und Energetik dieses Systems von Bienati und Bonacic-Koutecký.

1 Einführung

1.1 Die Größenabhängigkeit der Eigenschaften von Clustern

Cluster erwecken als eine Übergangsform zwischen den atomaren oder niedermolekularen Teilchen und ausgedehnten Systemen, z. B. Festkörpern, ein besonderes Interesse. Die Frage „*What makes clusters interesting?*“ wird von R. S. Berry und H. Haberland im Vorwort zu „Clusters of Atoms and Molecules“ [1] sehr treffend beantwortet:

„Clusters may offer ways to make altogether new kinds of materials, to carry out chemical reactions in new ways, and to gain new kinds of understanding, not only of this intermediate form of matter but of the behavior of bulk matter too, by learning how bulk properties emerge from properties of clusters, as the clusters grow larger and larger.“

Es ist die Größenabhängigkeit ihrer Strukturen, chemischen und physikalischen Eigenschaften, die sie einerseits zu einem Studienobjekt des „Stoff-Werdens“ macht, andererseits lassen sich aufgrund der beschränkten Komplexität die Einflüsse lokalisierter elektronischer und struktureller Effekte auf z. B. das Reaktionsverhalten einfacher studieren als in ausgedehnten Systemen [2-8]. Die chemischen Eigenschaften von Metall-Clustern werden seit einigen Jahren intensiv untersucht, wobei insbesondere das Reaktionsverhalten der als heterogene Katalysatoren relevanten Übergangsmetalle gegenüber einfach aufgebauten Molekülen wie H_2 , N_2 , O_2 , CO u. ä. Forschungsgegenstand ist. Ziele dieser Untersuchungen sind Aufklärung der Ad- und Desorptionsvorgänge, Verständnis der Bindungsverhältnisse im Adsorbat, schließlich lassen sich aus der Zahl der maximalen Adsorptionsplätze Aussagen zur Struktur des Clusters ableiten [8-15]. Die starke Größenabhängigkeit der Reaktivität zeigt sich insbesondere auch bei Untersuchungen zu den katalytischen Wirkungen deponierter [16-19] oder freier [20,21] Metallcluster.

1.2 Cluster als Modellsysteme für aktive Zentren von Katalysatoren

Das Verstehen der Mechanismen heterogen katalysierter Prozesse ist immer noch eines der Hauptziele bei der Erforschung chemischer Reaktionen an Festkörpern und deren Oberflächen [22-24]. Ein Ansatz zur Aufklärung elementarer Prozesse nutzt die Mittel der „Surface Science“, um Reaktionen an der strukturell charakterisierten Katalysatoroberfläche zu untersuchen. Ein dabei auftretendes Problem ist die starke Idealisierung des Katalysators, da gewöhnlich nur hochgeordnete Oberflächen von Einkristallen berücksichtigt werden (können), die in der Struktur von tatsächlichen Katalysatoren stark abweichen. Zudem sind die Untersuchungsbedingungen, insbesondere der Druck,

um viele Größenordnungen verschieden von denen bei einem technischen Einsatz. Trotz der genannten Probleme konnte unter Nutzung dieses Ansatzes der Mechanismus der Ammoniaksynthese an Eisenkatalysatoren weitgehend aufgeklärt werden [25].

Bei manchen katalytischen Reaktionen sind die reaktiven Intermediate nur in verschwindend geringer Konzentration auf der Oberfläche vorhanden, so daß ihre Identifizierung sehr erschwert ist. Es überwiegt die Zahl der an nicht aktiven Stellen adsorbierten Reaktanden. Diese stabilen Spezies können spektroskopisch charakterisiert werden, sie sind aber möglicherweise zu unreaktiv für die eigentliche katalytische Reaktion [26]. Die katalytische Aktivität ist also in vielen Fällen nicht homogen über die Oberfläche verteilt, sondern nur wenige Teile der Oberflächen wie Stufen, Vorsprünge und andere Fehlstellen sind reaktiv. Dieses Konzept der aktiven Zentren wurde 1925 von H. S. Taylor eingeführt [27]. Für die meisten katalytischen Reaktionen sind Art und Struktur der aktiven Zentren unbekannt. Zudem sind die Eigenschaften des Reaktionszentrums stark abhängig von der lokalen Umgebung, z. B. Struktur der Oberfläche, Art des Trägermaterials, Anwesenheit von Verunreinigungen oder Lösungsmittel. Die Untersuchung von Reaktionen an Gasphasenclustern kann als analytischer Ansatz zur Trennung von Reaktionszentrum und Umgebung verstanden werden. Aufgrund der Variabilität der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Clustern könnten einzelne Cluster bereits Eigenschaften zeigen, die sie als isoliertes aktives Zentrum ausweisen.

Durch das Studium des Reaktionsverhaltens von Metalloxidclustern in der Gasphase kann der Einfluß von verschiedenen Oxidationsstufen des Metalls, Clustergröße und -Ladung untersucht, sowie Intermediate und Reaktionsmechanismen analysiert werden [28-44]. Dieses erweitert das Wissen über den molekularen Reaktionsverlauf heterogen katalysierter Reaktionen und ist Voraussetzung für die zukünftige Entwicklung wirkungsvoller, „maßgeschneiderter“ Katalysatoren.

1.3 Sauerstoffaktivierung und Alkenoxidation an Bismutoxiden

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Reaktion von Alkenen mit Bismutoxid-Clusterkationen untersucht. Das besondere Interesse an diesem System beruht auf der technischen Anwendung bismuthaltiger Mischoxide als Katalysatoren des Sohio-Verfahrens für die selektive Partialoxidation von Propen zu Acrolein oder Bildung von Acrylnitril durch Ammonoxidation [45]. Heute geht man davon aus, daß das aktive Zentrum für diese Oxidationen eine Bi-O-Mo-Gruppe an der Oberfläche (Abbildung 1) ist. Die Abstraktion des α -Wasserstoffs aus dem Propen erfolgt durch ein Bi-Mo verbrückendes O-Atom O'. Die dadurch gebildete Allylspecies wird dann am Mo durch O'' weiteroxidiert [46]. (Bei der Ammonoxidation sind die beiden O''-Atome durch aus Ammoniak gebildete Iminogruppen ersetzt.) Die Reoxidation des Katalysators durch

Reduktion von molekularem Sauerstoff ist vermutlich an einer Bi-O-Bi-Struktureinheit lokalisiert, wobei dabei sehr wahrscheinlich die beiden freien Elektronenpaare der Bi-Atome beteiligt sind. Die Sauerstoffreduktion muß nicht zwingend in einer zum Oxidationszentrum benachbarten Bi-O-Bi-Gruppe erfolgen, so erweist sich die Diffusion der Oxidionen zu den durch die Oxidation des Alkens erzeugten Anionenfehlstellen geschwindigkeitsbestimmend für den Reoxidationsschritt [47].

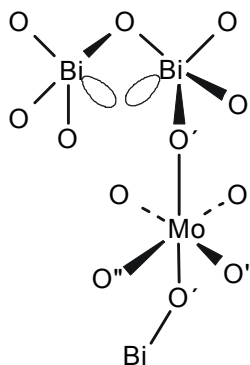


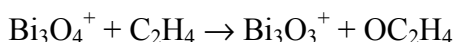
Abbildung 1: Schematische Darstellung des aktiven Zentrums von Bi_2MoO_6 .
[nach 47]

Dieser Mechanismus der Sauerstoffübertragung, bei dem zunächst das katalysierende Metalloxid durch den Kohlenwasserstoff partiell reduziert wird und nach der Desorption des Oxidationsproduktes die Wiederoxidation des Katalysators durch molekularen Sauerstoff stattfindet (Mars-van-Krevelen-Mechanismus), wird für viele katalytische Oxidationsreaktionen diskutiert. Andere Mechanismen der Sauerstoffübertragung gehen von adsorbierten Radikalanionen des Sauerstoffs aus (Niedertemperatur-Mechanismus) oder erfolgen als radikalische Kettenreaktionen (Hochtemperatur-Mechanismus) [48]. Radikalische Allyl- und Allylperoxy-Intermediate wurden auch bei der Propenoxidation an Bi_2O_3 und Bismutmolybdaten gefunden, diese führen bei o. a. Selektivoxidation zu Nebenprodukten wie 1,5-Hexadien [49].

Aussagen zur Struktur der Bismutoxidsubeinheit des aktiven Zentrums von BiMo-Oxidkatalysatoren könnten mittels isolierter Cluster in der Gasphase gewonnen werden. Bismutoxid-Cluster wären ein gutes Modell für die Untersuchung von Teilschritten der Oxidationsreaktion, insbesondere für den ersten Teilschritt, die H-Abstraktion, zumal bekannt ist, daß auch reines Bismut(III)-oxid die Partialoxidation von Propen katalysiert, wobei hier aber hauptsächlich Dehydrodimerisierungsprodukte entstehen [50,51]. Durch Untersuchung sauerstoffreicher Bismutoxidcluster und Analyse des Reaktionsverhaltens der Cluster gegenüber molekularem Sauerstoff ließe sich vielleicht auch ein besseres Verständnis des Reoxidationsvorganges gewinnen.

Erste vergleichende Untersuchungen zu Reaktionen der Bismut- und Antimonoxidcluster mit Alkenen sind von M. Kinne durchgeführt worden [32,33,52]. Die durch Gasaggregation (und UV-Laserionisation) erzeugten Verteilungen von neutralen oder kationischen Clustern wurden durch eine gasgefüllte Streuzelle geleitet und aus dem Verlauf der Signalintensitäten in Abhängigkeit vom Reaktionsgaspartialdruck auf die Reaktivitäten der Cluster geschlossen. Aus Intensitätsgründen wurden nur die Reaktivitäten der Oxide mit der Zusammensetzung $(M_2O_3)MO^+$ untersucht. Nach diesen Experimenten verhalten sich die Antimonoxide ähnlich inaktiv wie die reinen Antimoncluster, dagegen nehmen die entsprechenden Bismutoxidcluster sehr stark in der Intensität ab, was als hohe Reaktivität interpretiert wurde. Es wurde geschlußfolgert, daß eine Oxidation des Alkens durch die Bismutoxidcluster unter maßgeblicher Beteiligung des verbrückenden Sauerstoffs erfolgt. Oxidationsprodukte des Alkens oder Additionsprodukte aus Cluster und Alken konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

Angeregt durch diese Resultate von M. Kinne wurden durch M. Bienati und V. Bonacic-Koutecký DFT-Rechnungen zu Reaktivitäten der Bismutoxide gegenüber Alkenen ausgeführt [53]. Eine Hauptfragestellung dabei war, ob und wie eine Übertragung von Sauerstoff auf das Alken durch kleine Bismutoxidcluster stattfinden kann. Dabei zeigte sich, daß die Reduktion z. B. von $Bi_3O_4^+$ durch Ethen praktisch nicht erfolgen kann, aufgrund der Stärke der Bi-O-Bindung. Die Reaktionsenthalpie für die Reaktion



beträgt bei Annahme der Bildung von Oxiran $+220 \text{ kJ mol}^{-1}$ mit einer Aktivierungsbarriere von $+253 \text{ kJ mol}^{-1}$. Es werden aber recht stabile Addukte gebildet, in denen der Kohlenwasserstoff über O-C und Bi-C σ -Bindungen mit dem Cluster verknüpft ist und die C-C-Bindung keinen π -Charakter mehr hat. Da offensichtlich die Übertragung des Sauerstoffs aus $Bi_3O_4^+$ nicht möglich ist, wurde das Reaktionsverhalten sauerstoffreicher Cluster, die sich in Gegenwart von molekularem Sauerstoff bilden könnten, analysiert. Bei diesen sauerstoffreicheren Clustern, z. B. $Bi_3O_6^+$, wäre eine Sauerstoffübertragung auf das Alken thermodynamisch möglich, jedoch ist bereits die Bildung von $Bi_3O_6^+$ aus $Bi_3O_4^+$ und O_2 aufgrund einer hohen Aktivierungsbarriere ($+138 \text{ kJ mol}^{-1}$) und der positiven Reaktionsenthalpie ($+47,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) sehr ungünstig. Diese Species konnte wohl auch deswegen experimentell nicht nachgewiesen werden.

Ziel dieser Arbeit war es aufzuklären, welche Reaktionen zwischen Bismutoxidkationen und Alkenen stattfinden. Da bisher keine Reaktionsprodukte experimentell nachgewiesen werden konnten, wurde das Hauptaugenmerk auf deren Erzeugung unter thermalisierten Bedingungen gerichtet. Dabei wurde versucht herauszufinden, ob zusätzlicher Sauerstoff das Reaktionsverhalten der Bismutoxide gegenüber Alkenen beeinflusst, wie es von M. Bienati und V. Bonacic-Koutecký vorgeschlagen wurde. Der Einsatz einer Laserverdampfungsquelle sollte es erlauben, auch Clusterkationen darzu-

stellen, die geringere Stabilitäten zeigen, als die von M. Kinne untersuchten „magischen“ Clusterserien. Solche Oxide geringerer Stabilität sind deswegen von besonderem Interesse, da man von ihnen höhere Reaktivitäten oder sogar vollkommen abweichendes Reaktionsverhalten erwarten könnte.

2 Methodische Grundlagen und Beschreibung des Experimentes

2.1 Untersuchungen an Teilchen im Molekularstrahl

2.1.1 Allgemeines

Die Molekularstrahltechnik ist eine häufig angewandte Methode zum Studium isolierter translatischer Teilchen. Hier ist die freie Weglänge der Teilchen im Strahl sehr groß im Vergleich mit den Ausmaßen der Untersuchungsapparatur, so daß keine Wechselwirkung der Teilchen untereinander oder mit dem Hintergrundgas erfolgt. Da Cluster im allgemeinen instabil in bezug auf die Bildung des Festkörpers sind oder auch leicht in die atomaren Bestandteile fragmentieren, ist deren Charakterisierung im Molekularstrahl deshalb eine besonders geeignete Methode. Mit Hilfe der Molekularstrahltechnik kann die Wechselwirkung von Teilchen mit anderen Molekülen in der Gasphase, elektromagnetischen Strahlungen und Feldern studiert werden [54-56]. Insbesondere hat sie sich als wichtiges Werkzeug für die Aufklärung der Dynamik chemischer Reaktionen etabliert [57]. Da die Untersuchungen im Molekularstrahl an isolierten Teilchen erfolgen, entfallen sekundäre Wechselwirkungen mit der Umgebung, z. B. einem Lösungsmittel (bei z. B. ligandenstabilisierten Clustern) oder einer Oberfläche. Die Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe theoretischer Modelle wird dadurch wesentlich vereinfacht.

Die Methoden für die Untersuchung der Reaktivitäten von Clusterionen entsprechen denjenigen, die auch für andere Ion-Molekül-Reaktionen angewandt werden. Z. B. werden thermodynamische und kinetische Daten für Reaktionen mittels ICR-MS [58,59], Driftzellen [60,61] oder Fließreaktoren („fast flow reactor“) [9,62-64] bestimmt, Rückschlüsse auf Geometrie und Dynamik der Reaktionen lassen sich aus winkelaufgelösten Messungen der Streuquerschnitte z. B. an gekreuzten Molekularstrahlen [65,66] gewinnen. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Apparatur kombiniert erstmalig die sich ergänzenden experimentellen Möglichkeiten von Streuzelle und Fließreaktor. Unter Benutzung der Streuzelle lassen sich die integralen Wechselwirkungsquerschnitte für alle im Molekularstrahl enthaltenen Cluster messen, für die Analyse des Ablaufs der Reaktion unter thermalisierten Bedingungen und der Produktzusammensetzung wird ein Fließreaktor eingesetzt.

2.1.2 Aufbau der Molekularstrahlapparatur

In diesem und den nachfolgenden Abschnitten werden der Aufbau und die Funktionsprinzipien der für die Untersuchung der Reaktivitäten der Metalloxidcluster neu

entwickelten Molekularstrahlapparatur mit ihren drei Komponenten Clusterquelle, Streuzelle und Flugzeitmassenspektrometer erläutert. In der dreistufigen Hochvakuumapparatur werden die zu untersuchenden Cluster dargestellt, auf ihre Reaktivität gegenüber zugeführten Gasen untersucht und schließlich massenspektroskopisch charakterisiert. Eine Gesamtansicht der Molekularstrahlapparatur ist in Abbildung 2 dargestellt.

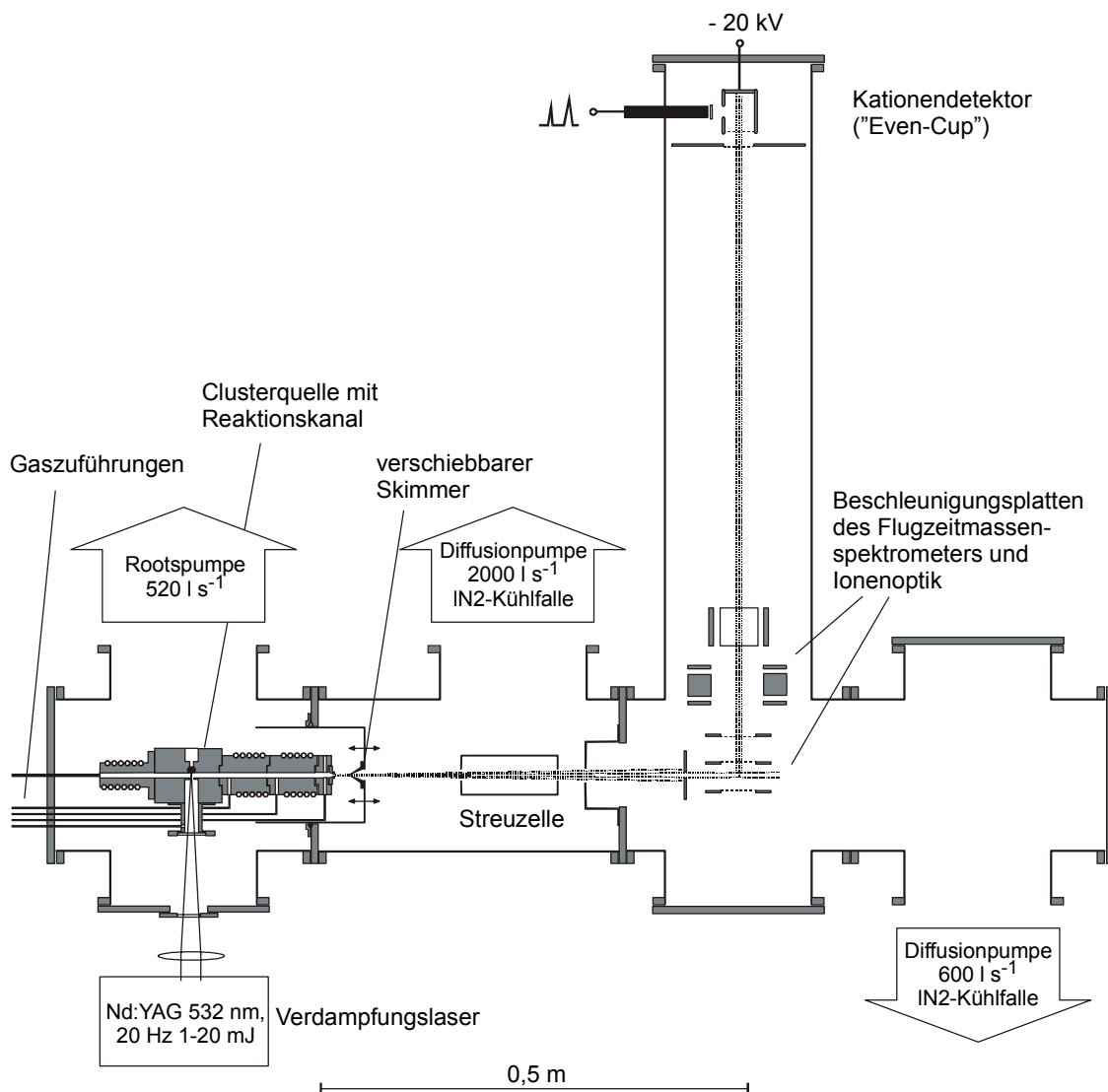


Abbildung 2: Seitenansicht der Molekularstrahlapparatur in Schnittdarstellung.

Die Clustersynthese erfolgt durch Verdampfung des Materials mittels eines Laserpulses in einem Trägergasstrom. Die in der Clusterquelle gebildeten Cluster werden mit dem Gasstrom fortgespült. Am Ort der Clusterbildung beträgt dabei der Druck typischerweise 20 mbar, wohingegen im Massenspektrometer ein Druck um 10^{-6} mbar erreicht werden muß, um dort eine Wechselwirkung der Cluster mit dem Hintergrundgas zu

verhindern. Dieses Kriterium ist erreicht, wenn die mittlere freie Weglänge λ der Cluster groß ist im Verhältnis zur Flugstrecke. Bei 10^{-6} mbar und 25 °C beträgt λ einige 10 m. Um trotz kontinuierlich zugeführtem Trägergas den Druckgradienten aufrechtzuerhalten, sind zumindest an den ersten beiden Vakuumkammern große Pumpkapazitäten notwendig. Der Hauptgasstrom wird in der ersten Kammer durch eine Wälzkolbenpumpe („Rootspumpe“) entfernt, wohingegen die nachfolgenden Kammern jeweils mit einer Öldiffusionspumpe versehen sind, denen hochvakuumseitig mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfallen vorgeschaltet sind. Durch diese differentielle Pumptechnik kann trotz des hohen Gasflusses von bis zu 5000 sccm ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ unter Standardbedingungen, d. h. 10^5 Pa, 273 K) durch die Clusterquelle das Hochvakuum im Bereich des Massenspektrometers aufrechterhalten werden. Eine schematische Darstellung der Anordnung der eingesetzten Vakuumpumpen und Druckmeßgeräte zeigt Abbildung 3. In Tabelle 1 sind die mit dieser Anordnung erzielbaren Drücke in den Vakuumkammern unter den Bedingungen des Experimentes sowie ohne Gasfluß aufgeführt.

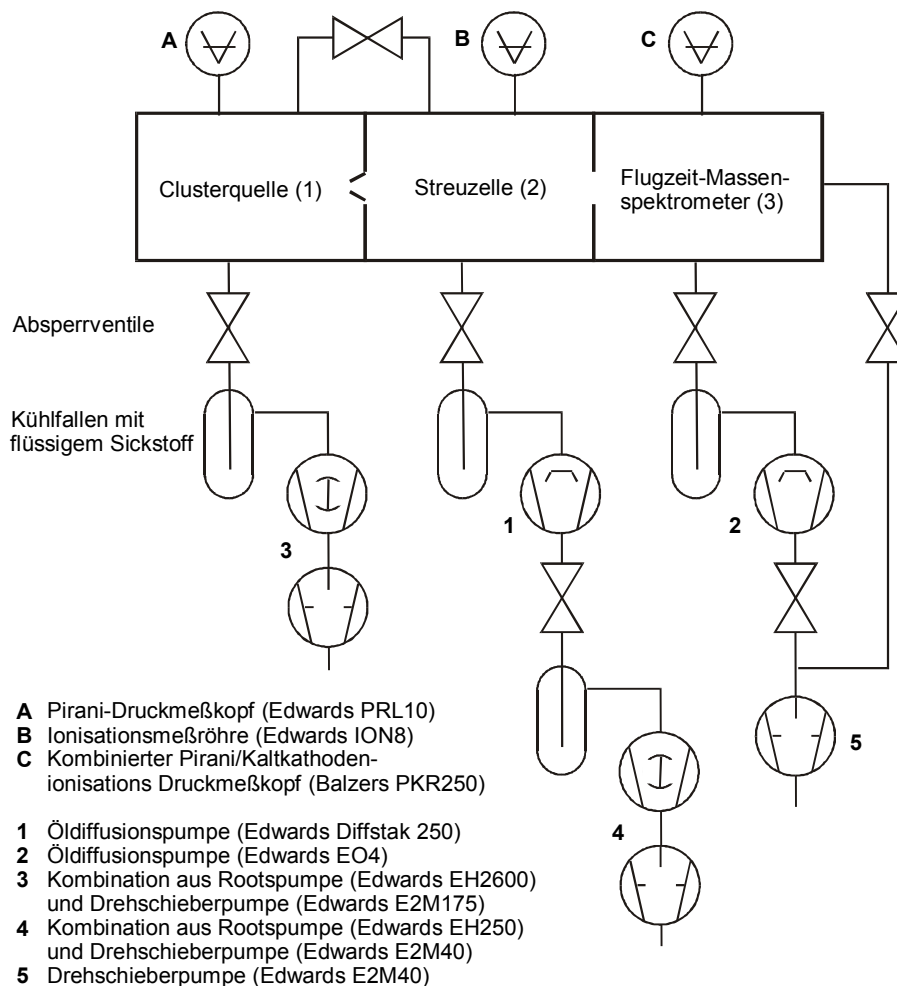


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Vakuumsystems.

Tabelle 1: Druckverhältnisse in den Vakuumkammern und angeschlossene Vakuumpumpen.

Kammer Nr.	1	2	3
Komponente	Clusterquelle	Streuzelle	Flugzeitmassenspektrometer
Enddruck [mbar]	$< 10^{-3}$	$\approx 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Betriebsdruck [mbar]	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Hochvakuum-pumpe	-	Öldiffusionspumpe Edwards Diffstak 250	Öldiffusionspumpe Edwards EO4
Saugleistung für Luft [l s^{-1}]	-	3000	600
Vorpumpe	Rootspumpe Edwards EH 2600 Drehschieberpumpe Edwards E2M 175	Drehschieberpumpe Edwards E2M 40	Drehschieberpumpe Edwards E2M 40
Saugleistung für Luft [l s^{-1}]	500	12	12

In der Quelle werden die Cluster durch den Trägergasstrom transportiert. Dieser expandiert am Ende der Quelle in das Vakuum der 1. Kammer. Der dabei entstehende Molekularstrahl wird durch einen Skimmer mit 2 mm Öffnung zwischen Clusterquelle und Streuzelle und eine Blende (\varnothing 5 mm) vor der Massenspektrometerkammer geformt. Der Skimmer ist auf dem Boden eines entlang der Molekularstrahlachse verschiebbaren Zylinders befestigt, wodurch der Abstand des Skimmers zur Düse zwischen 5 und 50 mm variierbar ist. Für die Messung von Streuquerschnitten passieren die Cluster in der 2. Kammer eine gasgefüllte Streuzelle. In der 3. Kammer befindet sich das Flugzeitmassenspektrometer, mit dem die Clusterverteilung und deren Veränderungen durch z. B. Reaktionen analysiert werden.

Die Vakuumkammern sind aus Edelstahl-Standardkomponenten (hauptsächlich ISO 160) aufgebaut, welche untereinander durch Viton-O-Ringe gedichtet sind. Der Innendurchmesser der zylindrischen Vakuumkammern beträgt 153 mm. Die Ausdehnung der Vakuumapparatur beträgt ungefähr 1,5 m x 2,0 m x 1,0 m (Länge x Höhe x Breite).

2.2 Darstellung der Cluster

2.2.1 Methoden der Clustererzeugung

Für die Darstellung von Clustern in der Gasphase sind entsprechend den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen in den Clustern (z. B. van-der-Waals-, metallische, ionische oder kovalente Bindungen sehr unterschiedliche Verfahren entwickelt worden [1,67,68]. Die folgende Übersicht beschränkt sich auf die Clustererzeugung aus bei gewöhnlicher Temperatur stabilen Feststoffen. Grundsätzlich kann die Darstellung der Cluster nach zwei Prinzipien erfolgen: Erosion der Oberfläche durch hochenergetische (Edelgas-) Ionen, bei der die Cluster direkt aus der Oberfläche herausgelöst werden [60] oder die häufiger angewandte Kondensation atomarer Partikel aus einem übersättigten Dampf. Die Übersättigung des Dampfes wird durch die Abkühlung bei einer adiabatischen Expansion des Dampfes (Überschalldüsenstrahlexpansion) [69-71] oder durch Temperaturniedrigung beim Strömen durch eine gekühlte Düse oder ein Rohr (Prinzip der Gasaggregation) [72-74] erzielt. Für die Erzeugung des Dampfes ausgehend von festem Material haben sich verschiedene Methoden als geeignet erwiesen, z. B.:

- thermisches Verdampfen,
- Bogenentladung zwischen Elektroden aus dem interessierenden Stoff [75], die „Pulsed Arc Cluster Ion Source“ (PACIS) [76],
- Laserverdampfung [63,77-80].

Die Anwendung des thermischen Verdampfens ist auf solche Stoffe begrenzt, die im experimentell zugänglichen Temperaturbereich (bis ca. 2000 °C) genügend hohe Partialdrücke entwickeln. Die thermische Isolation der Verdampfungszone bereitet bei dieser Methode einen erheblichen experimentellen Aufwand. Die zweite Methode ist dadurch eingeschränkt, daß das Zünden einer (Gleichstrom-)Bogenentladung eine genügend hohe elektrische Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials erfordert.

Die Materialverdampfung durch Laserbeschuß erlaubt es dagegen, nahezu beliebige Stoffe in die Gasphase zu überführen. Bei der sogenannten direkten Laserverdampfung wird nach dem Laserbeschuß das Material direkt in das Vakuum der Untersuchungskammer geschleudert. Die bei der Expansion des Verdampfungsplasmas auftretende Abkühlung kann zur Aggregation des verdampften Stoffes führen, was erstmalig durch Berkowitz und Chupka für Kohlenstoff, Bor und Magnesium beobachtet wurde [81]. Die entscheidende Weiterentwicklung dieses Verfahrens zur Clusterbildung ist die von Smalley und Bondybey zu Beginn der 80er Jahre eingeführte Laserverdampfung in einem Edelgasstrom [77,78]. Dieses Prinzip wurde auch für die Erzeugung der in dieser

Arbeit untersuchten Cluster eingesetzt: Der Strahl eines (gepulsten) Lasers wird auf eine Targetoberfläche fokussiert und das dabei verdampfte Material durch ein Trägergas in die Untersuchungskammer gespült. Durch Stöße mit dem Edelgas sowie adiabatische Expansion in das Vakuum kühlt sich das Verdampfungsplasma ab und unter geeigneten Bedingungen können Cluster aus dem verwendeten Material entstehen. Aufgrund der Entstehung der Cluster aus einem Plasma werden nicht nur neutrale, sondern auch kationische und anionische Cluster gebildet. Wird als Target eine Verbindung oder Legierung eingesetzt, können auch heterogen zusammengesetzte Cluster erzeugt werden. Eine weitere Möglichkeit, diese Verbindungscluster herzustellen, ist die Anordnung zweier Laserverdampfungszone mit verschiedenartigen Targets dicht beieinander, so daß eine Mischkondensation der Materialien erfolgen kann [82-85]. Cluster aus Verbindungen, die nicht bereits als Feststoff vorliegen, können durch Zugabe von geringen Mengen einer geeigneten Precursor-Verbindung zum Trägergas dargestellt werden. Im Plasma wird die Precursor-Verbindung aktiviert, beim Abkühlen des Plasmas können Cluster von Verbindungen des verdampften Materials gebildet werden. Ein Beispiel hierfür ist die Entstehung der hochsymmetrischen käfigförmigen Metallo-Carbohedrene („Metcars“), z. B. $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$, bei Plasmareaktionen von Übergangsmetallen mit Kohlenwasserstoffen [86,87].

Verlängert man den Kanal der Clusterquelle, in dem die Cluster entstehen und gibt dort gasförmige Reaktionspartner zu, so können Reaktionsprodukte der Cluster gebildet und nachfolgend massenspektrometrisch charakterisiert werden. Diese sogenannte „fast flow reactor“-Anordnung [9,62-64] wird seit etwa 1983 für die Untersuchung der Reaktivität von Clustern eingesetzt. Die für die Erzeugung und Reaktivitätsuntersuchungen von Bismutoxid-Kationen aufgebaute Clusterquelle mit dem angeschlossenen Reaktionskanal ist nachfolgend beschrieben.

2.2.2 Aufbau und Funktionsprinzip der Clusterquelle

Der Aufbau der Laserverdampfungsquelle ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Quelle besteht aus dem Quellenkörper (**B**), der aus Edelstahl gefertigt wurde, und zusätzlichen Kupferblöcken (**A**, **C1** und **C2**), die den zentralen Kanal verlängern. Der Quellenkörper **B** enthält einen drehbar gelagerten Metallstab (\varnothing 5 mm), der durch einen Schrittmotor angetrieben wird. Durch die Drehung des Stabes wird eine gleichbleibende Struktur der Oberfläche sichergestellt. Selbst bei Umwandlungen der Oberfläche z. B. durch Reaktionen ist dieses nach wenigen Umdrehungen des Stabes gewährleistet. Von dem Stab wird das Material durch den fokussierten Strahl eines gepulsten und in der Frequenz verdoppelten Nd:YAG-Lasers (Continuum PL 6030) verdampft. Die Dauer des Laserpulses beträgt 6-8 ns und die für die Clustererzeugung notwendige Pulsenergie 5-20 mJ bei einer Wiederholrate von 25 Hz. Mit dem verwendeten Laser sind Energien bis zu 90 mJ/Puls bei 532 nm erreichbar, jedoch führt eine Erhöhung über 25 mJ/Puls

zu einer Verringerung der Signalintensität. Der Laserstrahl wird durch eine Linse mit einer Brennweite von 250 mm auf etwa $0,04 \text{ mm}^2$ fokussiert, dabei wird eine Lichtintensität von typischerweise $10^{10} \text{ W cm}^{-2}$ auf der Targetoberfläche erzielt. Das sich nach dem Verdampfen ausbildende Plasma wird aus dem Verdampfungsbereich mittels eines Edelgasstromes durch den zentralen Kanal der Clusterquelle fortgespült. Ein geringer Anteil des Trägergases wird als "Spülgas" in der Halterung F des Eintrittsfensters für den Laserstrahl zugeführt. Dadurch läßt sich verhindern, daß das Fenster mit dem verdampften Material beschichtet wird.

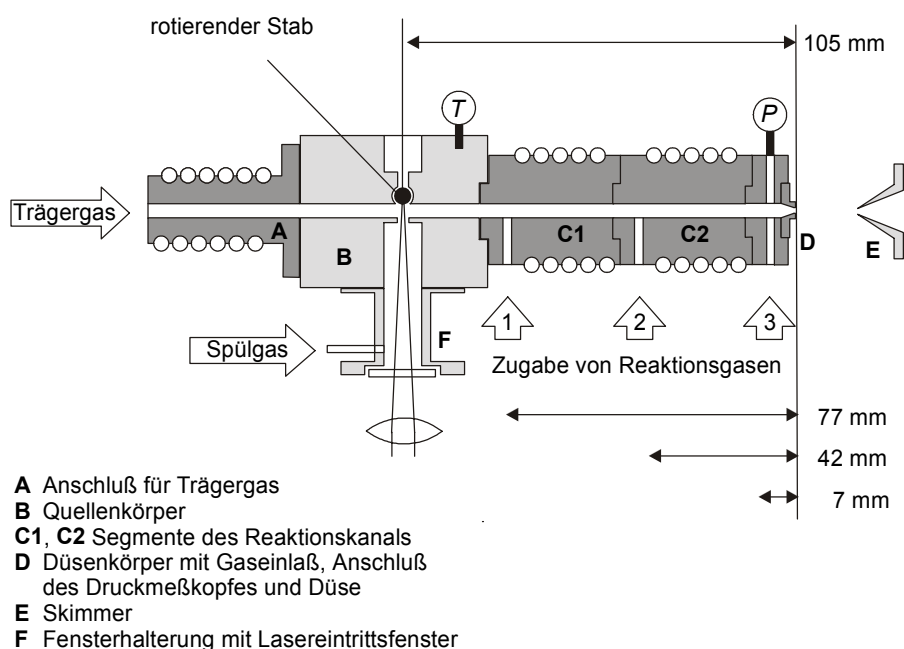


Abbildung 4: Aufbau der Laserverdampfungsclusterquelle. Mit T und P sind die Orte der Temperatur- bzw. Druckmessung bezeichnet.

Das durch den Laserbeschuß des Targets erzeugte Plasma kühlt infolge von Stößen mit dem Trägergas ab und es findet eine Aggregation zu Clustern verschiedener Zusammensetzung statt. Es werden dabei gleichzeitig neutrale, anionische und kationische Cluster erzeugt, jedoch nur letztere im Massenspektrometer nachgewiesen. Die Cluster werden mit dem Gasstrom durch den Kanal der Kupfersegmente C1 und C2 transportiert. An C1 und C2 sowie im Düsenkörper D befinden sich die Einlässe (1, 2 und 3) für die Zugabe von Reaktionsgasen. Über die Länge des Reaktionsweges lassen sich so die Reaktionszeiten variieren. Da der Querschnitt des Reaktionskanals (bis auf die letzten 3 mm vor der Düse) konstant ist, kann man die Reaktionszeit als direkt proportional zur Länge des Reaktionsweges annehmen. Dann ergeben sich die in Tabelle 2 angegebenen relativen Reaktionszeiten. Die genauen Aufenthaltszeiten im Reaktionskanal sind nicht bekannt, sie können aber aus den Flugzeiten der Cluster vom Entstehungsort bis zum Erreichen des Massenspektrometers auf einige 100 μs abgeschätzt werden.

Tabelle 2: Relative Reaktionszeiten für die verschiedenen Gaseinlaßorte bezogen auf die Flugzeit t_0 zwischen dem Verdampfungsort und der Expansion

Einlaß	Reaktionsweg d [mm]	relative Reaktionszeit $t_{\text{rel}} = t/t_0$
1	77	0,73
2	42	0,40
3	7	0,07

Abbildung 5 zeigt als Beispiel einen Ausschnitt einer mit der Laserverdampfungsquelle erzeugten Verteilung von Cobaltcluster-Kationen und die Produkte der Reaktion mit Kohlenmonoxid. Wird im Reaktionskanal Kohlenmonoxid zugegeben, so können sich einzelne CO-Moleküle an die Cluster anlagern. Mit steigendem CO-Partialdruck im Reaktionskanal nimmt die mittlere Zahl der addierten Moleküle pro Cluster zu, bis schließlich eine „Absättigung“ entsprechend der 18-Elektronen-Regel bzw. der Polyeder-Skelettelektronen-Theorie (PSEPT) für größere Cluster stattfindet.

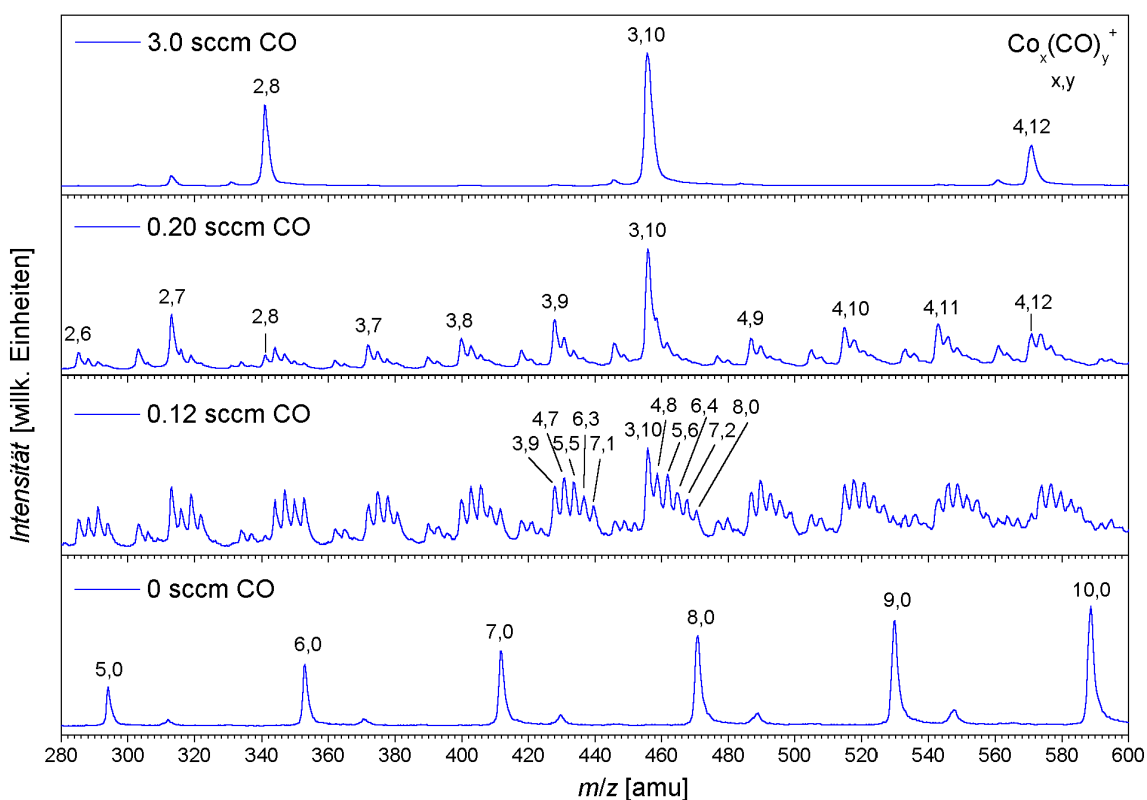


Abbildung 5: Bildung von Cobaltcarbonyl-Kationen $\text{Co}_x(\text{CO})_y^+$ (x, y) im Reaktionskanal durch Reaktion von Co_x^+ mit CO. Bei Zugabe von 3 sccm CO enthält die Verteilung nur noch die abgesättigten Cobaltcarbonyle. Die stabilsten Carbonyle sollten diejenigen sein, in denen die Valenz-Molekülorbitale des Clusters vollständig mit Elektronen gefüllt sind [88,89]. Das Dimer würde dann 34, das Trimer 48 und das tetraedrische Tetramer 60 Cluster-Valenzelektronen (CVEs) enthalten. Die beobachteten stabilsten Carbonylkationen $\text{Co}_2(\text{CO})_8^+$, $\text{Co}_3(\text{CO})_{10}^+$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}^+$ haben 33, 46 bzw. 59 CVEs. (Bildungsbedingungen: CO-Zugabe bei 2, Trägergas 29,3 mbar He, 1 sccm CO entspricht einem Partialdruck von 0,2 mbar)

Am Ende des Reaktionskanals befindet sich der Düsenkörper **D**, in welchem sich der Kanal konisch zu einer Düse mit 2 mm Öffnung verjüngt. Kurz vor dieser Düse befindet sich ein weiterer Gaseinlaß sowie der Anschluß eines kapazitiven Druckmeßkopfes (MKS Baratron Typ 626A, Meßbereich 0,5-1000 mbar), mit dem der Gesamtdruck im Reaktionskanal gemessen wird. Der Druck beträgt typischerweise 15-35 mbar, abhängig von der Zusammensetzung des Trägergases. Der Massenfluß des Reaktionsgases kann durch einen Flußregler (MKS 1179A) mit nachgeschaltetem Feindosierventil (Granville-Phillips, Serie 203) im Bereich von 0,1-50 sccm (für Stickstoff) reguliert und gemessen werden. Um die Clusterquelle zu temperieren, sind die Kupferteile **A**, **C1** und **C2** mit einem Mantelheizleiter und einer Kühlspirale, welche von einer Kühlflüssigkeit oder von flüssigem Stickstoff durchflossen wird, versehen. Die Temperatur der Clusterquelle ist dadurch im Bereich von etwa -100 °C bis + 80°C variierbar. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermoelement, welches am Quellenkörper **B** angebracht ist.

Der im Quellenkörper gelagerte Targetstab ist über ein Kegelradgetriebe mit der Welle des außerhalb der Vakuumkammer befindlichen Schrittmotors verbunden. Der Schrittmotor und die Clusterquelle sind auf dem gleichen Flansch befestigt. Durch diesen sind auch alle mit der Quelle verbundenen Zuleitungen (Trägergas, Reaktionsgase, Heizung, Kühlung, Thermoelement und Druckmessung) hindurchgeführt. Dieser Aufbau wurde gewählt, um die Clusterquelle zu Wartungszwecken leicht aus der Vakuumapparatur ausbauen zu können. Der Wechsel des Targetstabes kann durch eine seitliche Öffnung in der Vakuumkammer erfolgen, ohne die Quelle auszubauen.

Der als Target eingesetzte Bismutstab wurde durch Schmelzen von nadelförmigem Bismut (99,997 %, ChemPur) im Vakuum erhalten. Das Trägergas besteht aus reinem Helium (99,999 %, Messer-Griesheim) oder Mischungen aus Helium und Sauerstoff mit Volumenanteilen von 0,1, 1,0 oder 10 % O₂. Die für die Streuung und Reaktionen eingesetzten Kohlenwasserstoffe haben eine Reinheit von >99 % und wurden von der Fa. Messer-Griesheim bezogen.

2.3 Messung von Wechselwirkungsquerschnitten der Clusterkationen mit atomaren und molekularen Gasen

2.3.1 Die Streuanordnung

Der Molekularstrahl mit der in der Quelle erzeugten Clusterverteilung wird in der zweiten Druckstufe durch eine gasgefüllte Streuzelle von 10 cm Länge geleitet. Diese ähnelt dem von M. Kinne [52] angegebenen Aufbau und besteht aus einem Rohr mit 26 mm Innendurchmesser, welches an den offenen Enden durch Böden begrenzt ist. Die Böden haben jeweils eine zentrische Öffnung von 5 mm Durchmesser, durch die der Molekularstrahl geführt wird. Gaszufuhr und Druckmessung erfolgen über zwei seitlich an der Streuzelle angesetzte Rohre. Der Gesamtdruck in der Streuzelle kann durch Gaszugabe über ein Feindosierventil (Granville-Phillips, Serie 203) im Bereich von 10^{-4} – 10^{-2} mbar eingestellt werden. Die Druckmessung erfolgt mit einem kapazitiven Druckmeßkopf (MKS Baratron Typ 626A, Meßbereich 10^{-4} –1 mbar). Durch den Einsatz dieses Meßkopfes kann der Druck absolut bestimmt werden, die Druckmessung ist nicht gasartempfindlich.

Die Teilchen im Molekularstrahl wechselwirken mit dem Gastarget in der Streuzelle und werden aus der primären Strahlrichtung abgelenkt. Dadurch nimmt die Zahl der Cluster, die durch den auf der Strahlachse befindlichen Eintrittspalt das Massenspektrometer erreichen und nachgewiesen werden können, ab. Abbildung 6 zeigt die Abnahme der integralen Clustersignalintensitäten am Beispiel von Vanadiumoxid-Clusterkationen mit als Targetgas eingesetztem 1,3-Butadien. Die für die Auswertung benutzte integrale Peakintensität wird bestimmt durch numerische Integration des dem entsprechenden Cluster zugeordneten Bereiches des Flugzeitmassenspektrums. Die Abschwächung dieser Intensität I folgt einem Verlauf entsprechend dem Lambert-Beer-Gesetz, nach dem die totalen integralen Streuquerschnitte σ_{tot} berechnet werden:

$$I = I_0 e^{-n\sigma_{\text{tot}}L}$$

Die Länge der Streuzone ist L (hier 10 cm) und n ist die Teilchendichte des Gastargets. Nach diesem Modell ergeben sich für die Cluster, deren Intensitätsabnahme in Abbildung 6 dargestellt ist, für die totalen integralen Streuquerschnitte σ_{tot} die experimentellen Werte $80 \pm 4 \text{ \AA}^2$ ($\text{V}_8\text{O}_{19}^+$), $90 \pm 5 \text{ \AA}^2$ ($\text{V}_8\text{O}_{20}^+$) und $70 \pm 4 \text{ \AA}^2$ ($\text{V}_8\text{O}_{21}^+$). Die hier und im folgenden angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen der Regressionsrechnung. Diese Unsicherheiten sind durch die Ungenauigkeiten bei der Einstellung des Streugasdruckes und Fehler bei der Bestimmung der integralen Peakintensität – insbesondere durch teilweise überlagerte Signale im Massenspektrum – bedingt.

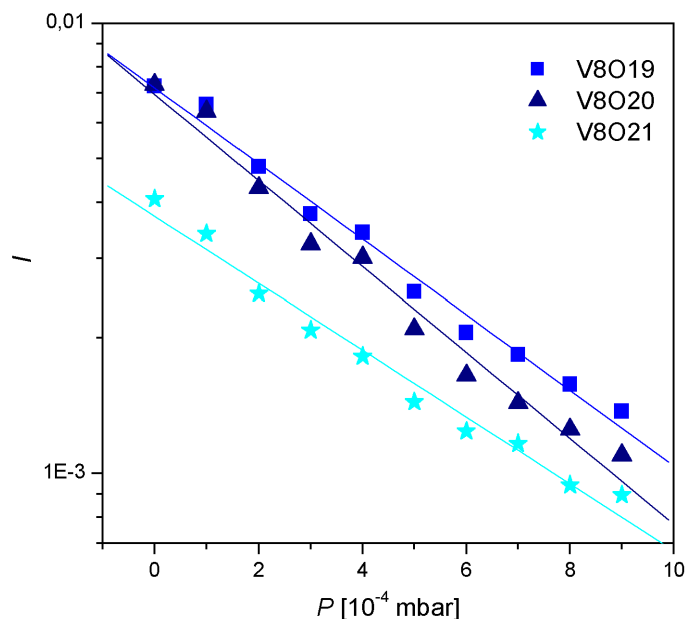


Abbildung 6: Intensitätsabnahme von Vanadiumoxid-Clusterkationen durch Streuung an 1,3-Butadien in logarithmischer Darstellung. Die Abnahme des Signals von $V_8O_{20}^+$ erfolgt schneller, was eine stärkere Wechselwirkung mit dem 1,3-Butadien anzeigt. Die durchgezogenen Linien wurden durch Regression nach der Linearisierung gewonnen.

Aufgrund der geringen Teilchendichte in der Streuzelle finden nur wenige Stöße zwischen dem einzelnen Cluster und den Molekülen des Targetgases statt. Die nach dem Modell der harten Kugeln berechnete Zahl der Stöße zwischen Cluster und Targetgas ist typischerweise deutlich kleiner als 10 (s. 3.2.2.1).

2.3.2 Bestimmung der kinetischen Energie der Ionen im Molekularstrahl

Die Form der Wechselwirkung zwischen Clusterkation und Stoßgas hängt wesentlich von der in dem System wirksam werdenden relativen kinetischen Energie der Stoßpartner ab. Von dieser Energie werden sowohl die Größe der Wechselwirkungsquerschnitte als auch der beim Stoß übertragene Energiebetrag beeinflusst. Eine Abschätzung der während des Stoßes auf die inneren Freiheitsgrade des Clusters übertragenen Energie erlaubt Aussagen über die Möglichkeit einer stoßinduzierten Fragmentation des Clusters. Die kinetische Energie wird aus den einzelnen Geschwindigkeiten der stoßenden Teilchen bestimmt:

$$E_{kin} = \frac{m}{2} v^2$$

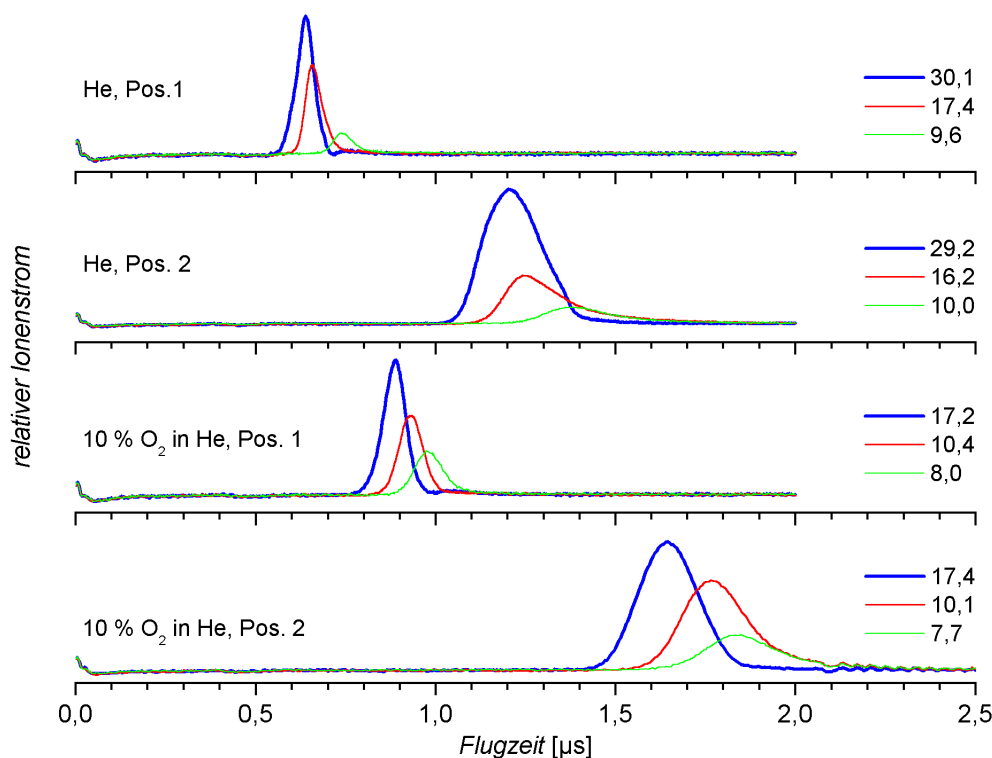


Abbildung 7: Messung der Flugzeiten der Cluster-Ionenpakete im Molekularstrahl mittels eines Faraday-Detektors unter Benutzung von He bzw. einer Sauerstoffmischung als Trägergas. Die gebildeten Cluster sind Bi_x^+ bzw. Bi_xO_y^+ . In Pos. 2 ist der Flugweg der Ionen 57 cm länger als in Pos. 1. Die Kurven sind jeweils für drei typische Quellendrücke (in mbar) dargestellt.

Die Geschwindigkeit des Stoßgases ist thermisch, wohingegen die der Cluster durch die Expansionsgeschwindigkeit des Molekularstrahls beim Übergang von der Düse in das Vakuum bestimmt wird. Für die Geschwindigkeiten vor dem Stoß gilt

$$v_{\text{Cluster}} \gg v_{\text{Stoßgas}},$$

womit die Atome bzw. Moleküle des Stoßgases im Vergleich zum Cluster als relativ zum Laborsystem ruhend angesehen werden können.

Die Geschwindigkeit des bei der Laserverdampfung erzeugten Ionenpaketes im Molekularstrahl wurde durch Messung der Ankunftszeiten an zwei verschiedenen Positionen auf der Molekularstrahlachse bestimmt. Dazu wurden die Ionen in einem Faraday-Becher aufgefangen, dessen Boden sich in der Position 1 nur 23 cm hinter dem Skimmer befand, in Position 2 dagegen 80 cm entfernt war. Vor dem Kollektor befinden sich zwei Gitter. Das erste liegt auf Erd-Potential und durch Anlegen einer negativen Spannung an das zweite Gitter können die Anionen ausgeblendet werden. Der Ionenstrom vom Kollektor wurde durch einen Verstärker (HMS current amplifier model 564, Ein-

stellungen: DC/LO, 10^{-7} A/V, Pos. 1, 10^{-8} A/V, Pos. 2) vervielfacht und in ein Spannungssignal umgeformt. Da die Massenspektren jeweils im Intensitätsmaximum des Ionenpaketes aufgenommen werden, kann aus der zeitlichen Lage dieser Maxima eine mittlere Geschwindigkeit der untersuchten Ionen berechnet werden. In Abbildung 7 sind die Flugzeitkurven von den (nicht massenseparierten) Clusterkationen, die beim Einsatz von He (oben) bzw. einer Mischung von 10 % O_2 in He (unten) unter Benutzung von reinem Bismut als Laserverdampfungstarget erhalten werden, dargestellt.

Die aus den Flugzeiten bestimmten numerischen Werte für die mittleren Teilchengeschwindigkeiten im Molekularstrahl sind in Tabelle 3 aufgeführt. Es ist zu erkennen, daß die Geschwindigkeit des Molekularstrahls sowohl vom Druck in der Quelle, als auch von der Art des Gases abhängt. Hohe Drücke führen zu einer erhöhten Expansionsgeschwindigkeit, wohingegen die Zugabe von Sauerstoff die Geschwindigkeit stark erniedrigt.

Tabelle 3: Geschwindigkeiten der Ionen im Molekularstrahl. Verwendung von reinem He sowie einer Sauerstoffmischung als Trägergas (s. Abbildung 7). P ist der mittlere Druck bei den Flugzeitmessungen an Pos. 1 und 2, Δt_{\max} die Differenz der Flugzeiten. Mit der von Pos. 1 nach 2 zurückzulegenden Strecke von 57 cm berechnen sich die Strahlgeschwindigkeiten v . Für ein Teilchen mit der Masse 932 amu (Bi_4O_6) wurde daraus die resultierende kinetische Energie berechnet.

Trägergas	P [mbar]	Δt_{\max} [ms]	v [$m\ s^{-1}$]	E_{kin} [eV]
He	29,7	0,57	1000	4,8
	16,8	0,59	970	4,6
	9,8	0,65	880	3,7
10 % O_2 in He	17,3	0,76	750	2,7
	10,2	0,84	680	2,2
	7,9	0,86	660	2,1

Eine einfache quantitative Beschreibung des Expansionsvorganges, die nachfolgend gegeben wird, berücksichtigt nur die Strömung durch die Düse. Obwohl sich die Strömungsvorgänge direkt in bzw. vor der Düse stark von denen im durch den Skimmer separierten Teil des Molekularstrahls unterscheiden, lassen sich die gemessenen Strahlgeschwindigkeiten durch die mit dem einfachen Expansionsmodell ermittelten Skalierungsparameter charakterisieren.

Der Vorgang in der Düse wird als stationäre Strömung in einem Stromfaden beschrieben [90]. Die Bernoulli-Gleichung liefert einen Ausdruck für die Geschwindigkeit v der Teilchen, welche durch den Druckunterschied dP bestimmt wird

$$\frac{1}{2}(v_1^2 - v_0^2) = - \int_0^1 \frac{dP}{\rho}.$$

Für die adiabatische Expansion eines idealen Gases aus der Düse gibt die Poisson-Gleichung den Zusammenhang zwischen Dichte und Druck.

$$\left(\frac{P_1}{P_0}\right) = \left(\frac{\rho_1}{\rho_0}\right)^\gamma \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Setzt man dieses in die Bernoulli-Gleichung ein, folgt

$$\frac{1}{2}(v_1^2 - v_0^2) = - \int_0^1 \frac{P_0^{1/\gamma}}{\rho_0 P^{1/\gamma}} dP.$$

Wird schließlich für den Ruhezustand $v_0 = 0$ die Beziehung

$$\frac{P_0}{\rho_0} = \frac{RT_0}{M}$$

eingeführt, so ergibt sich für die Geschwindigkeit in Abhängigkeit vom sog. Expansionsverhältnis P/P_0

$$v = \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma-1} \frac{RT_0}{M} \left(1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)^\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)}.$$

Aus dieser Gleichung ist zu ersehen, daß für den Vergleich von Expansionsvorgängen unterschiedlicher Gase bei gleichem Expansionsverhältnis die Skalierungsparameter molare Masse M und Adiabatenkoeffizient γ zu berücksichtigen sind. Nimmt man für die Wärmekapazitäten $C_P = 5/2 R$ (He) bzw. $7/2 R$ (O_2) an und berechnet die mittlere Wärmekapazität für das Gasgemisch (10 % O_2 , 90 % He) so ergeben sich nachfolgende Werte für die Skalierungsparameter.

	γ	M [g mol ⁻¹]
He	1,667	4,0
10 % O_2 in He	1,625	6,8

Die Änderung von γ ist durch die Beimischung von Sauerstoff minimal, die Strömungsgeschwindigkeit bei gleichem Quellendruck sollte dann im wesentlichen mit

$$v \sim \sqrt{\frac{1}{M}}$$

skalieren. Tatsächlich beschreibt dieses sehr einfache Modell des Expansionsvorganges die Abhängigkeit der Strahlgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Gases bei

gleichem Quellendruck schon recht gut, wie aus dem Vergleich der Produkte $v\sqrt{M}$ ersichtlich ist.

	$v\sqrt{M} [\text{m s}^{-1} \text{g}^{0,5} \text{mol}^{-0,5}]$	$P \approx 17 \text{ mbar}$	$P \approx 10 \text{ mbar}$
He		1940	1760
10% O ₂ in He		1960	1770

Bei gegebenem Druck in der Quelle ist das Produkt $v\sqrt{M}$ für Helium und die Sauerstoffmischung nahezu identisch.

2.4 Analyse der Clusterverteilung mit dem Flugzeitmassenspektrometer

2.4.1 Flugzeitmassenspektrometer und Ionenoptik

Die Bestimmung der Clusterverteilung und deren Veränderungen erfolgt durch Aufzeichnung der Massenspektren mittels eines Flugzeitmassenspektrometers [91-93]. In diesem erfolgt die Bestimmung des Verhältnisses m/z (Teilchenmasse/Ladung) durch die Messung der Flugzeiten von in einem elektrischen Feld beschleunigten Ionen. Alle in der Beschleunigungszone des Spektrometers vorliegenden Ionen werden gleichzeitig auf dieselbe kinetische Energie beschleunigt, erreichen den Detektor wegen der unterschiedlichen Massen aber nacheinander. Indem der zeitliche Verlauf des Detektorsignals aufgezeichnet wird, erhält man das Flugzeitmassenspektrum. Aufgrund der geringen Flugzeiten der beschleunigten Ionen kann das komplette Massenspektrum innerhalb einer kurzen Zeitspanne von typischerweise 50-200 μs bestimmt werden. Die diskontinuierliche, getaktete Arbeitsweise der Flugzeitmassenspektrometer eignet sich gut zur Charakterisierung von zeitlich und räumlich begrenzten Ionenpaketen, wie sie z. B. bei der Laserphotoionisation, Laserverdampfung mit Kurzpulslasern oder anderen gepulsten Cluster- oder Ionenquellen erzeugt werden. Abbildung 8 zeigt die Isotopenstruktur von Zinn-Ionen, gemessen mit dem nachfolgend vorgestellten Flugzeitmassenspektrometer.

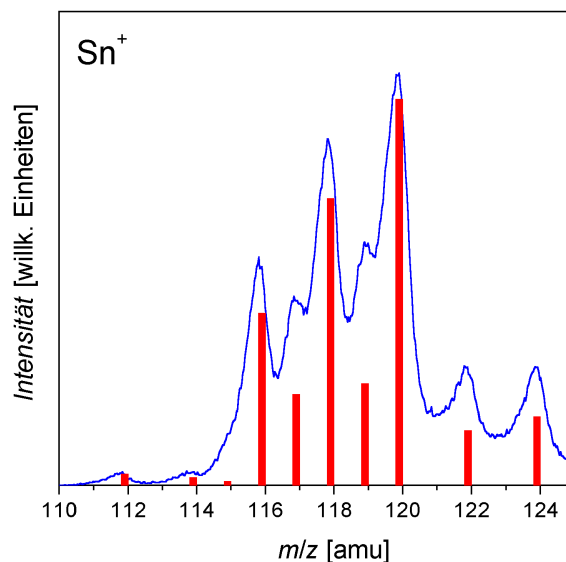


Abbildung 8: Isotopenaufgelöstes Massenspektrum des Zinn-Kations. Die bekannten Häufigkeiten der Isotope in natürlicher Verteilung [94, S. 11-38 ff.] sind durch die Balken angegeben.

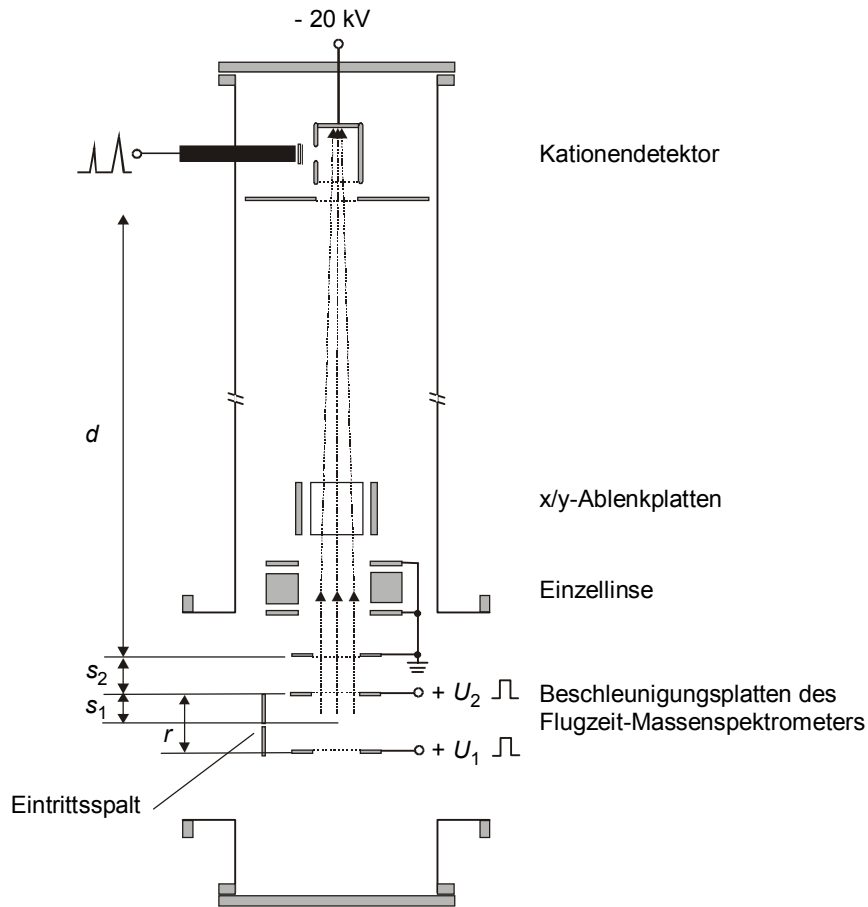


Abbildung 9: Flugzeitmassenspektrometer und Ionenoptik.

In dem für die Experimente genutzten Flugzeitmassenspektrometer (Abbildung 9) tritt der Molekularstrahl durch eine 1 mm breite Spaltblende in die Beschleunigungszone des Massenspektrometers ein. Zu diesem Zeitpunkt ist diese Region noch feldfrei. Befindet sich das Teilchenpaket im Zentrum der Beschleunigungszone, werden durch sprunghafte Änderung des Potentials der Begrenzungsplatten U_1 und U_2 in der ersten Beschleunigungszone das elektrische Feld \mathbf{E}_1 sowie in der zweiten Beschleunigungszone das Feld \mathbf{E}_2 erzeugt.

$$\mathbf{E}_1 = \frac{(U_1 - U_2)}{r}, \quad \mathbf{E}_2 = \frac{U_2}{s_2}$$

In diesen Feldern werden die Ionen mit der Masse m und der Ladung z senkrecht zu ihrer ursprünglichen Flugrichtung auf den Strecken s_1 und s_2 beschleunigt und durchqueren die feldfreie Strecke d mit der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \frac{m}{2} v^2 = ze(\mathbf{E}_1 s_1 + \mathbf{E}_2 s_2).$$

Aus den Flugzeiten der Ionen für die einzelnen Strecken s_1 , s_2 und d

$$t_{s_1} = \sqrt{\frac{2ms_1}{zeE_1}}$$

$$t_{s_2} = \sqrt{\frac{2m(E_1s_1 + E_2s_2)}{zeE_2^2}} - \sqrt{\frac{2mE_1s_1}{zeE_2^2}}$$

$$t_d = \sqrt{\frac{2md^2}{ze(E_1s_1 + E_2s_2)}}$$

ergibt sich für die Gesamtflugzeit

$$t = \sqrt{\frac{m}{2ze(E_1s_1 + E_2s_2)}} \cdot \left(2s_1\sqrt{k} + \frac{2s_2\sqrt{k}}{\sqrt{k}+1} + d \right)$$

wobei k für das nachstehende Verhältnis von Potentialdifferenzen steht.

$$k = \frac{E_1s_1 + E_2s_2}{E_1s_1}$$

Bei der Herleitung der Flugzeiten ist angenommen worden, daß alle Ionen den gleichen Weg zurücklegen und sie zu Beginn in Ruhe vorliegen. Unterschiedliche Startpunkte, die Ausgangsgeschwindigkeit v_0 in Strahlrichtung sowie die thermische Geschwindigkeitsverteilung der Ionen senkrecht zur Strahlrichtung tragen jedoch zu einer Verbreiterung des Flugzeitsignals von Ionen gleicher Masse und damit zu einer Begrenzung der Auflösung des Flugzeitmassenspektrometers bei. Die unterschiedlichen Startorte der Ionen werden maßgeblich durch den 1 mm breiten Eintrittspalt des Massenspektrometers bedingt. Eine Verringerung der Spaltbreite hat eine unerwünschte Abnahme der Transmission und damit eine geringere Nachweiswahrscheinlichkeit zur Folge, weshalb die auftretende Ortsunschärfe korrigiert wird. Dabei wird das von Wiley und McLaren vorgeschlagene Prinzip der Ortsfokussierung in einem „Zwei Felder“-Flugzeitmassenspektrometer [93] genutzt: Aufgrund längerer oder kürzerer Beschleunigungsstrecken

$$s'_1 = s_1 \pm \Delta s$$

erhalten die Ionen mehr bzw. weniger kinetische Energie im Feld E_1 , was zu Unterschieden in den Endgeschwindigkeiten führt. Die schnelleren Ionen legen eine längere Strecke zurück als die langsameren, so daß der Ortsfokus definiert ist als der Punkt, an dem die Flugzeitunterschiede der Ionen mit verschiedenen Startorten verschwinden:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial s'_1} \right)_{s_1} = 0.$$

Die Position dieses Ortsfokus ist dann festgelegt durch:

$$d = 2 s_1 k^{3/2} \left(1 - \frac{1}{k + \sqrt{k}} \cdot \frac{s_2}{s_1} \right).$$

Die theoretische Massenauflösung des zweistufigen Massenspektrometers nach Wiley und McLaren [93] ergibt sich aus den Anteilen von Ortsauflösung

$$(m/\Delta m)_s \approx 16k \left(\frac{s_1}{\Delta s} \right)$$

und Energieauflösung

$$(m/\Delta m)_E = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{E}{\Delta E}} \cdot \left(\frac{k+1}{\sqrt{k}} - \frac{\sqrt{k}-1}{k+\sqrt{k}} \frac{s_2}{s_1} \right),$$

welche durch die anfängliche Energieverteilung ΔE der Ionen im Molekularstrahl in Richtung der Massenspektrometerachse bestimmt wird. Die Geometrie des verwendeten Massenspektrometers ist in Tabelle 4 angegeben. Aus den Flugstrecken berechnen sich damit ein theoretischer Wert für k von 26,1 und die theoretische Gesamtauflösung des Massenspektrometers.

$$\frac{1}{(m/\Delta m)_{Ges}} = \frac{1}{(m/\Delta m)_E} + \frac{1}{(m/\Delta m)_s} = \frac{1}{3760} + \frac{1}{390}$$

$$(m/\Delta m)_{Ges} = 350$$

Dabei wird angenommen, daß Ionen mit einer thermischen Geschwindigkeitsverteilung der Breite $\Delta E = 20$ meV auf eine kinetische Energie von $E = 1900$ eV beschleunigt werden.

Tabelle 4: Experimentelle Kenndaten des Flugzeitmassenspektrometers. Bezeichnungen s. Abbildung 9

Streckenlängen	Plattenspannungen	El. Feldstärken
$s_1 = 0,3$ cm	$U_1 = 2000$ V	$E_1 = 259$ V cm ⁻¹
$s_2 = 0,6$ cm	$U_2 = 1819$ V	$E_2 = 3032$ V cm ⁻¹
$r = 0,7$ cm		$k = 24,4$
$d = 75$ cm		

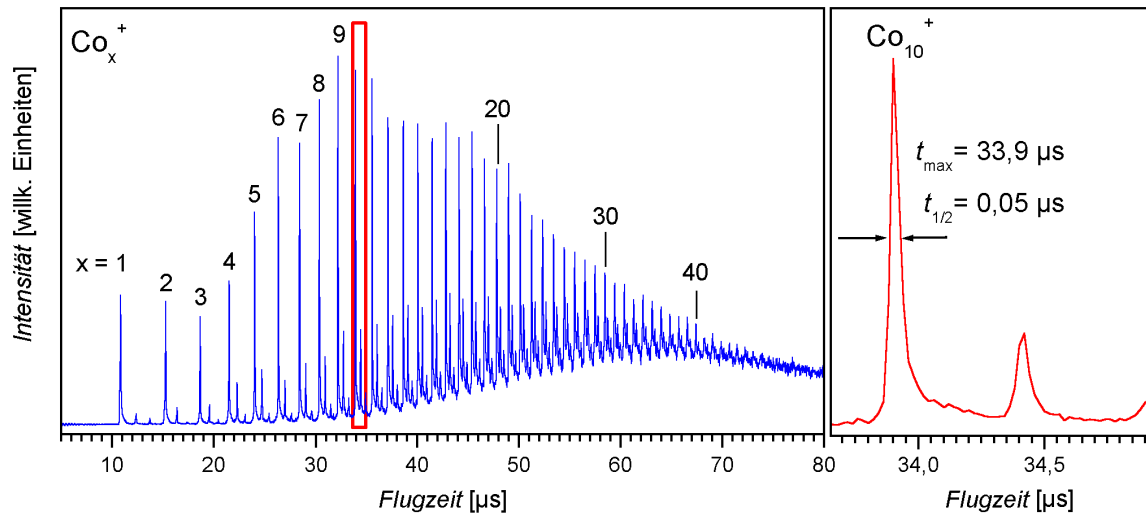


Abbildung 10: Auflösung des Massenspektrometers am Beispiel von Cobalt-Clusterkationen, rechts der Ausschnitt um Co_{10}^+ mit stark gespreizter Flugzeitachse. Aus der Halbwertsbreite des Signals wird eine experimentelle Auflösung des Massenspektrometers von 340 bestimmt. Die Begleitpeaks geringerer Intensität sind keine Oxide sondern Addukte mit 1 bzw. 2 Wasser-Molekülen.

Die experimentelle Auflösung kann anhand des Flugzeitsignals von Ionen einer Masse aus der Breite bei halber Signalthöhe gemessen werden. In Abbildung 10 ist das Flugzeitspektrum von Cobalt-Clusterkationen abgebildet. Am Beispiel des Signals für Co_{10}^+ ($m = 589$ amu) wurde die praktische Auflösung des Massenspektrometers berechnet.

$$(m/\Delta m)_{\text{exp}} = \frac{t}{2\Delta t} = 340$$

Die experimentell bestimmten Flugzeitspektren werden entsprechend

$$\frac{m}{z} = A + B \cdot t + C \cdot t^2$$

von der Flugzeit auf die Massenskala umgerechnet, wobei die Parameter A, B und C aus den Zuordnungen $m_i \rightarrow t_i$ für bekannte Clusterverteilungen (z. B. Co_n^+) durch Regression bestimmt werden.

Aufgrund der Überlagerung des Ausgangsgeschwindigkeitsvektors der Ionen, der im Mittel durch die Molekularstrahlrichtung vorgegeben ist, und der senkrecht dazu wirkenden Kraft im Beschleunigungsfeld fliegen die Ionen entlang einer Parabelbahn. Diese ist um so weiter, je schwerer das Teilchen ist. Als Folge der verschiedenen Flugkurven in den Beschleunigungsfeldern nimmt die Abweichung der Flugrichtung von der Massenspektrometerachse mit steigender Masse zu (Abbildung 11 a). Diese Defokussierung wird mit einem Paar elektrostatischer Deflektoren und einer Einzellinse verringert (Abbildung 11 b und c). Durch die Einzellinse wird auch die räumliche Ausdehnung des Ionenpaketes in der Startebene ausgeglichen (Abbildung 11 d). Durch die Kombination dieser elektrostatischen Optiken kann die Intensität der Ionen des interessierenden Massenbereiches optimiert werden. Der Einsatz der Deflektorplatten führt jedoch dazu, daß jeweils nur ein Ausschnitt des gesamten Massenspektrums beobachtet werden kann. Zur Untersuchung eines größeren Massenbereiches müssen die Ablenkspannungen an diesen Platten variiert werden (Abbildung 12). Während einer Meßreihe sind die Einstellungen von Deflektor und Einzellinse jedoch konstant gehalten worden.

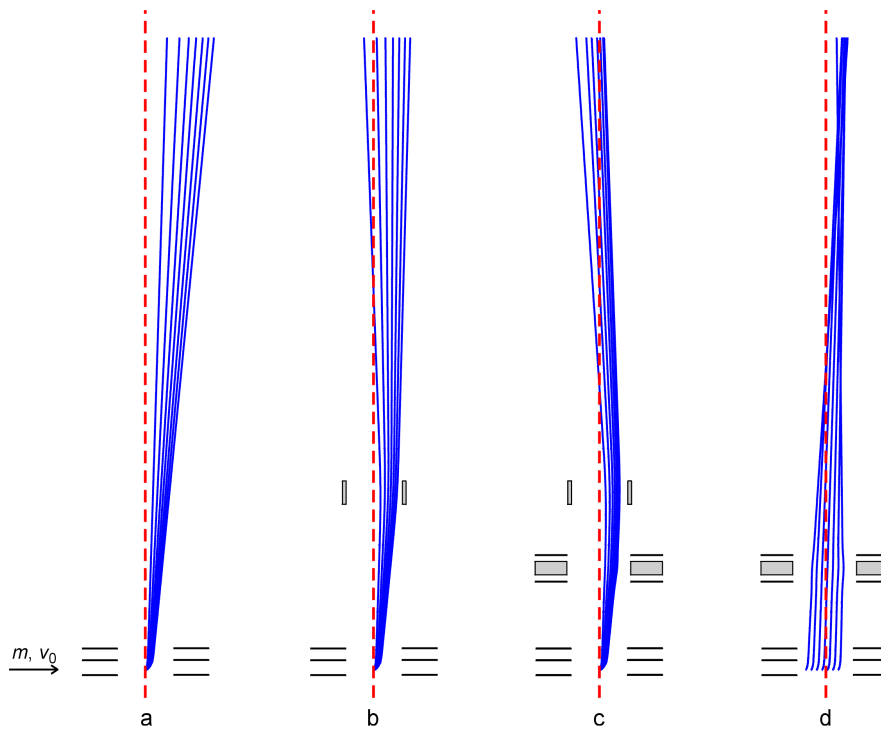


Abbildung 11: Fokussierung der Ionen mit elektrostatischer Linse und Deflektor, SIMION-Simulation [95]. a zeigt die zunehmende Abweichung der Flugrichtung für Ionen wachsender Masse von der Massenspektrometerachse (gestrichelte Linie). Mittels Deflektorplatten (in b und c) sowie Einzellinse (in c) werden Ionen eines begrenzten Massenbereiches auf den axial gelegenen Detektor abgebildet. In d ist die Wirkung der Einzellinse auf ein in der Molekularstrahlebene ausgedehntes Paket von Ionen gleicher Masse und Geschwindigkeit dargestellt.

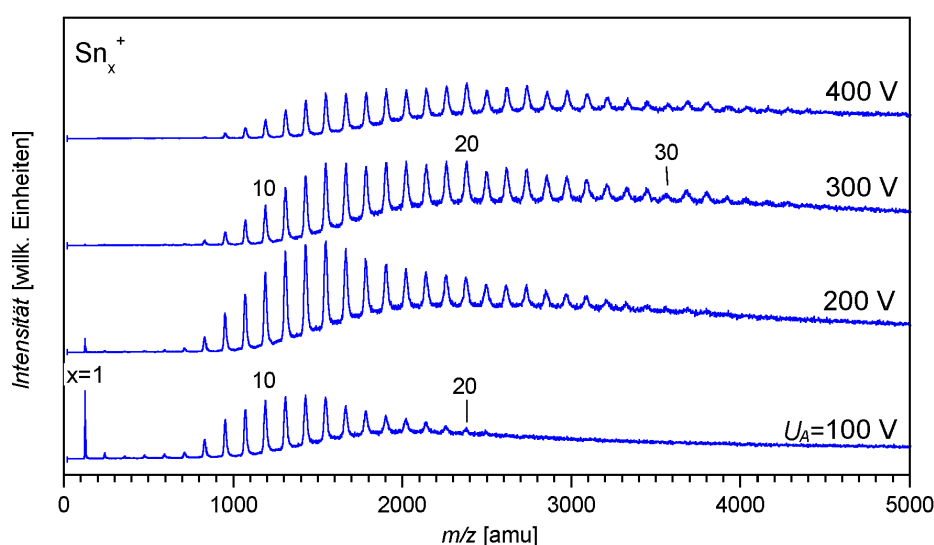


Abbildung 12: Auswirkungen verschiedener Ablenkungsspannungen (100-400 V) auf das resultierende Massenspektrum am Beispiel der Clusterkationen von Zinn.

2.4.2 Der Kationendetektor

Zum Nachweis der Kationen wurde ein modifizierter Szintillationsdetektor nach Daly [96] eingesetzt. Bei diesem Detektor werden durch eine auf hohem Potential befindliche Elektrode (bis zu 50 keV) auch schwere Ionen auf hohe Geschwindigkeiten beschleunigt und damit eine hohe Nachweiswahrscheinlichkeit für Ionen mit großer Masse sichergestellt. Die topfförmige Kathode ermöglicht es, die in Strahlrichtung liegende empfindliche Fläche des Detektors zu vergrößern, ohne das sich Laufzeitunterschiede der Kationen im Detektor negativ auf die Signalbreite auswirken [97]. Der nachfolgend beschriebene, selbst gebaute Detektor ist in Abbildung 13 dargestellt.

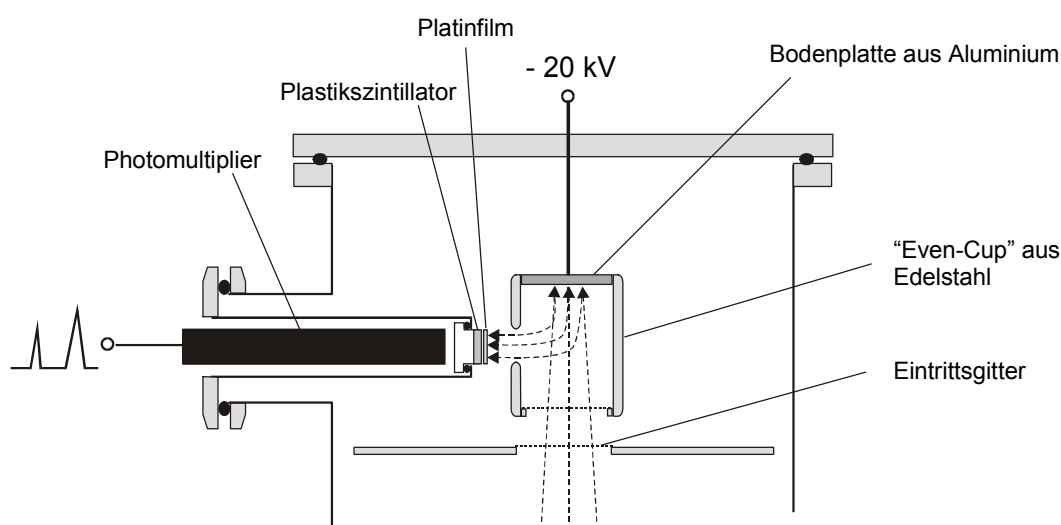


Abbildung 13: Modifizierter Kationendetektor nach Daly, „Even-Cup“.

Die im Massenspektrometer beschleunigten Ionen erreichen das auf Erdpotential befindliche Eintrittsgitter des Detektors zu verschiedenen Zeitpunkten, aufgetrennt entsprechend dem Verhältnis von Masse zu Ladung m/z . Nachdem sie durch das Gitter hindurchgetreten sind, beschleunigt sie das starke elektrische Feld zwischen dem Eintrittsgitter und dem auf einem Potential von -20 kV liegenden Detektor-Topf („Even-Cup“). Die Kationen fliegen in den Topf und setzen auf seinem Boden Sekundärelektronen frei, welche auf eine geerdete Oberfläche vor der seitlichen Öffnung des Detektor-Topfes beschleunigt werden. Diese Oberfläche besteht aus einem wenige 10 nm dicken Platinfilm, der auf einer Szintillatorfolie aufgebracht wurde. Die Elektronen treten durch den Metallfilm hindurch und erzeugen in dem Szintillator Photonen, die in dem hinter dem Szintillator angeordneten Photomultiplier (Hamamatsu R1635-02) nachgewiesen werden. Der Photomultiplier befindet sich außerhalb des Vakuums in einem in die Kammer hineinreichenden Rohr. Der auf eine Plexiglasscheibe geklebte Szintillator bildet den Boden dieses Rohres. Die Bodenplatte des Topfes ist im Gegensatz zum übrigen aus Edelstahl gefertigten Detektor aus Aluminium, da das oberflächlich oxidierte Aluminium eine hohe Konversionseffizienz für Kationen zu Sekundärelektronen besitzt. Die Außenflächen des Detektors sind poliert und die Kanten abgerundet, um Feldemission von Elektronen an Spitzen zu verhindern und damit das Untergrundsignal des Detektors zu vermindern. Die Form des Detektors und insbesondere die Position der seitlichen Öffnung wurde mit dem Programm SIMION [95] optimiert. Dadurch konnten die Flugzeitunterschiede der Kationen gleicher Masse im Detektor minimiert und die Sekundärelektronen auf den metallisierten Szintillator fokussiert werden. Die simulierten Flugbahnen von Kationen und auf dem Boden des Detektors freigesetzten Sekundärelektronen zeigt Abbildung 14.

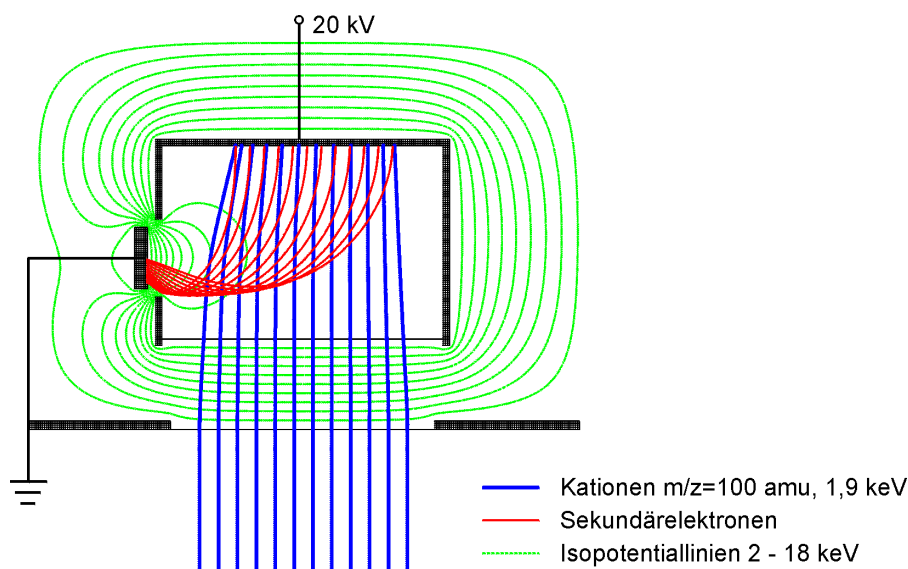


Abbildung 14: Simulierte Flugbahnen von Clusterkationen und Sekundärelektronen im Detektor. (Die das elektrische Feld begrenzende geerdete Detektorkammer ist nicht mit eingezeichnet.)

2.5 Steuerung des Experimentes und Datenerfassung

Der Ablauf des Experiments ist wesentlich durch die gepulste Erzeugung der Clusterionen mittels Laserverdampfung bestimmt. Die darauf folgenden Ereignisse Beschleunigung der Ionen im Flugzeitmassenspektrometer und Aufzeichnen des Ionensignals sind deshalb zeitlich auf den Laserpuls bezogen.

Gestartet wird das Experiment vom Pulsgenerator QC 9300 durch den Zündpuls für die Blitzlampe des Nd:YAG-Lasers. Nach einer Verzögerung von etwa $400\text{ }\mu\text{s}$ wird der Q-switch des Lasers geschaltet, worauf die Emission des Laserpulses erfolgt. Der Trigger für den Q-switch dient gleichzeitig als Startpuls für den zweiten Puls- und Verzögerungsgenerator vom Typ SRS DG535. Nach einer Verzögerung von typischerweise $1000\text{ }\mu\text{s}$, die durch die Flugzeit der Cluster vom Entstehungsort bis zwischen die Beschleunigungsplatten des Massenspektrometers bestimmt ist, wird die Hochspannung an den beiden Beschleunigungsplatten mittels zweier MOSFET-Hochspannungsschalter (Behlke HTS 30-31 GSM) gleichzeitig angeschaltet. Die Anstiegszeit beträgt ca. 10 ns bei einer Spannung von 2000 V . Nach weiteren $200\text{ }\mu\text{s}$ wird die Hochspannung wieder abgeschaltet. Da das Massenspektrum innerhalb von maximal $200\text{ }\mu\text{s}$ aufgenommen wird, können einkoppelnde Störungen durch die Hochspannungsschalter nicht das Meßsignal beeinflussen.

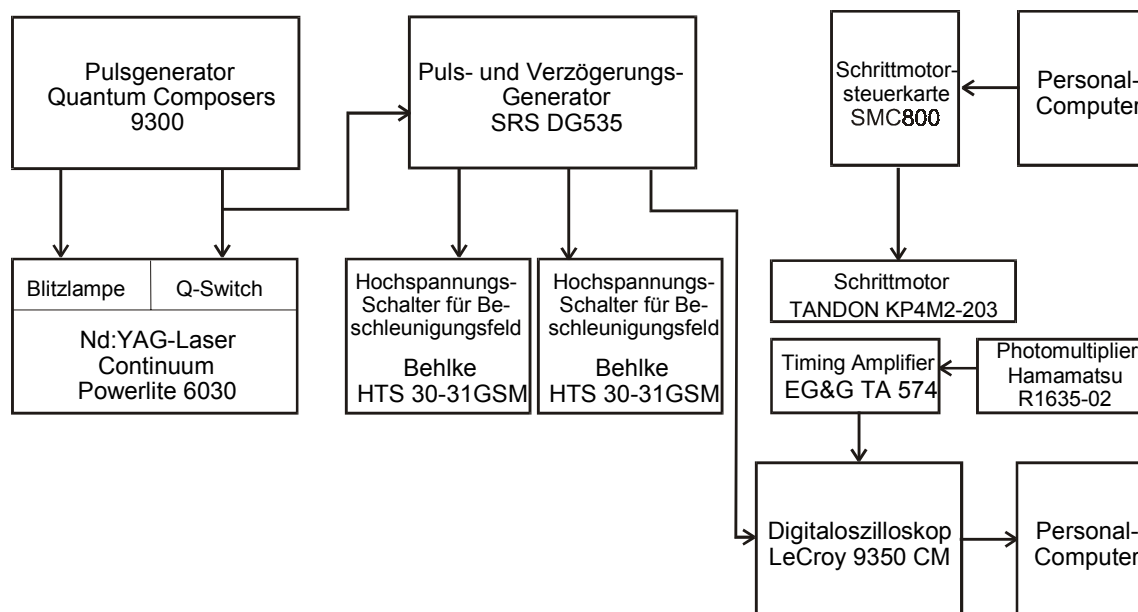


Abbildung 15: Steuerung und Meßsignalerfassung

Die Ansteuerung des den Targetstab antreibenden Schrittmotors erfolgt unabhängig von der Taktung des restlichen Experiments. Der Targetstab wird mit einer Frequenz von 30 Hz jeweils um $1,8^\circ$ pro Schritt gedreht.

Das Signal des Photomultipliers wird über einen schnellen Spannungsverstärker 9 bzw. 18-fach verstärkt und dem Digitaloszilloskop zugeführt. Die Aufzeichnung des Massenspektrums wird gleichzeitig mit dem Anlegen der Hochspannung an die Beschleunigungsplatten gestartet und insgesamt über 1000 Einzelschuß-Spektren gemittelt. Die Auswertung der Massenspektren und weitere Bearbeitung erfolgt an einem PC mit dem Datenanalyseprogramm Microcal Origin Vers. 6.0.

Nach ca. 1500 μs ist das einzelne Experiment bestehend aus Clustererzeugung, Transport im Molekularstrahl, Massenseparation im Flugzeitmassenspektrometer und Detektion abgeschlossen, so daß prinzipiell Wiederholfrequenzen bis fast 1 kHz möglich wären. Limitierend wirkt jedoch der verwendete Nd:YAG-Laser, der mit 25 Hz betrieben wird.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bildung von Bismutoxid-Clusterkationen

3.1.1 Untersuchung der Bildungsbedingungen

In diesem Abschnitt werden die Massenspektren der Bismutoxid-Clusterkationen und die Abhängigkeit der Clusterverteilungen von den Bedingungen in der Quelle diskutiert. Aus diesen Daten lassen sich Hinweise auf Stabilitäten der erzeugten Cluster und deren Bildungsmechanismen gewinnen.

Die Bismutoxide werden in der bereits vorgestellten Laserverdampfungsquelle (Kap. 2.2.2) unter Benutzung von sauerstoffhaltigem Trägergas erzeugt. Wird dagegen reines Helium als Trägergas verwendet, kann eine Bismut-Clusterkationenverteilung wie in Abbildung 16 beobachtet werden.

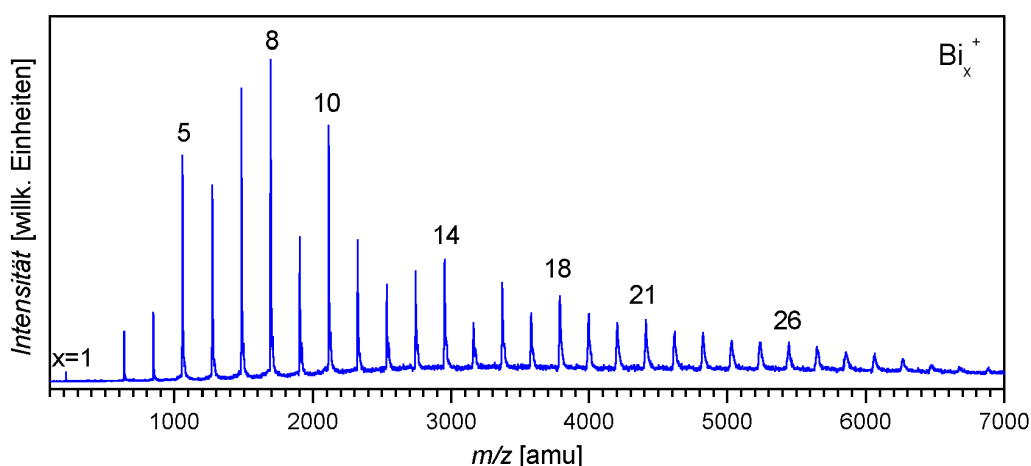


Abbildung 16: Massenspektrum von Bismutkationen. Die Verteilung ähnelt stark der durch Gasaggregation und nachfolgende Ionenstoß-Ionisation erzeugten.

3.1.1.1 Reine Bismut-Clusterkationen

Das Massenspektrum der durch Laserverdampfung in He erzeugten reinen Bismut-Clusterkationen (Abbildung 16) ähnelt stark den bekannten Verteilungen von durch Elektronenstoß oder UV-Laser ionisierten Neutralclustern, die mittels Gasaggregation erzeugt wurden [52,98,99]. Die intensivsten Signale können Bi_5^+ , Bi_7^+ , Bi_8^+ und Bi_{10}^+ zugeordnet werden. Da die Elektronenstoß-Ionisationsspektren auch bei geringer Elektronenenergie bestimmt wurden, sollte der Anteil von Fragmenten im entsprechenden

Kationen-Massenspektrum vernachlässigbar sein. Die Kationenverteilung spiegelt dann die Verteilung der neutralen Cluster wider, wenn ähnliche Wirkungsquerschnitte für die Ionisation angenommen werden können. Die bevorzugte Bildung der Kationen Bi_3^+ , Bi_5^+ und Bi_7^+ bei der Kondensation und auch bei der Photofragmentation größerer Bismutcluster wurde von Geusic, Freeman und Duncan durch deren besondere Stabilität erklärt [100,101]. Diese Cluster haben entsprechend den Wade-Regeln abgeschlossene Schalen mit 8 ($2N+2$), 14 ($2N+4$) bzw. 20 ($2N+6$) p-Elektronen. Die besondere Stabilität der Kationen Bi_3^+ , Bi_5^+ und Bi_7^+ führt allerdings nicht wie man erwarten könnte zu einem erniedrigten Auftrittspotential bei der Elektronenstoßionisation der jeweiligen Neutralcluster. Die Variation dieser Werte ist nur gering und Bi_5^+ hat sogar das höchste beobachtete Auftrittspotential [99]. Auch die Verteilung der mittels einer PACIS erzeugten anionischen Bismutcluster Bi_x^- ähnelt stark der diskutierten Kationenverteilung. Intensitätsmaxima im Massenspektrum liegen bei $x = 3, 5, 10$ und 16 vor [102]. Die in Abbildung 16 dargestellte Kationenverteilung entstammt direkt der Laserverdampfungsquelle. Da diese Verteilung von Bi_x^+ stark der von den ionisierten Neutralclustern ähnelt, ist zu vermuten, daß das im Kation fehlende Elektron aus einem nichtbindenden Zustand stammt und die Vakanz nur einen geringen Einfluß auf die Stabilität des Clustergerüsts hat.

3.1.1.2 Sauerstoff als Oxidationsmittel

Die Zugabe von Sauerstoff zum als Trägergas verwendeten Helium führt zu einer schrittweisen Veränderung der Kationenverteilung im Massenspektrum. Dieser Übergang bei der Verwendung von Mischungen mit 0,1 %, 1 % bzw. 10 % molekularem Sauerstoff in Helium ist in Abbildung 17 dargestellt.

Bei 0,1 % O_2 werden zunächst hauptsächlich Oxidcluster mit einem oder zwei Sauerstoffatomen an einem Bi_x^+ -Kern beobachtet. Dabei nimmt mit steigender Zahl der Bismutatome die relative Intensität der sauerstoffhaltigen Species zu. Bi_3O^+ und Bi_4O^+ liegen nur in sehr geringer Intensität vor, Bi_9O^+ und Bi_9O_2^+ sind dagegen häufiger als der nichtoxidierte Cluster Bi_9^+ . Die Intensitäten der sauerstoffreicheren Cluster nehmen näherungsweise exponentiell ab.

Bei Einsatz einer hohen Sauerstoffkonzentration (10 %) im Trägergas nimmt die relative Intensität der nicht oder nur gering oxidierten Cluster ab und neue Intensitätsmuster von Bismutoxidclustern mit höherem Sauerstoffgehalt erscheinen (Abbildung 17 oben und Abbildung 18). Neben Bismutatom, -dimer und -clustern ($x = 3-7$) sind die nieder-oxidierten Species Bi_xO^+ und Bi_xO_2^+ enthalten, deren Intensitäten mit der Clustergröße zurückgehen. Ab etwa $x = 7$ wird das Massenspektrum (Abbildung 18) durch solche Oxidkationen dominiert, die nahezu alle Bismutatome in der formalen Oxidationsstufe +3 und den Sauerstoff in der formalen Oxidationsstufe -2 enthalten.

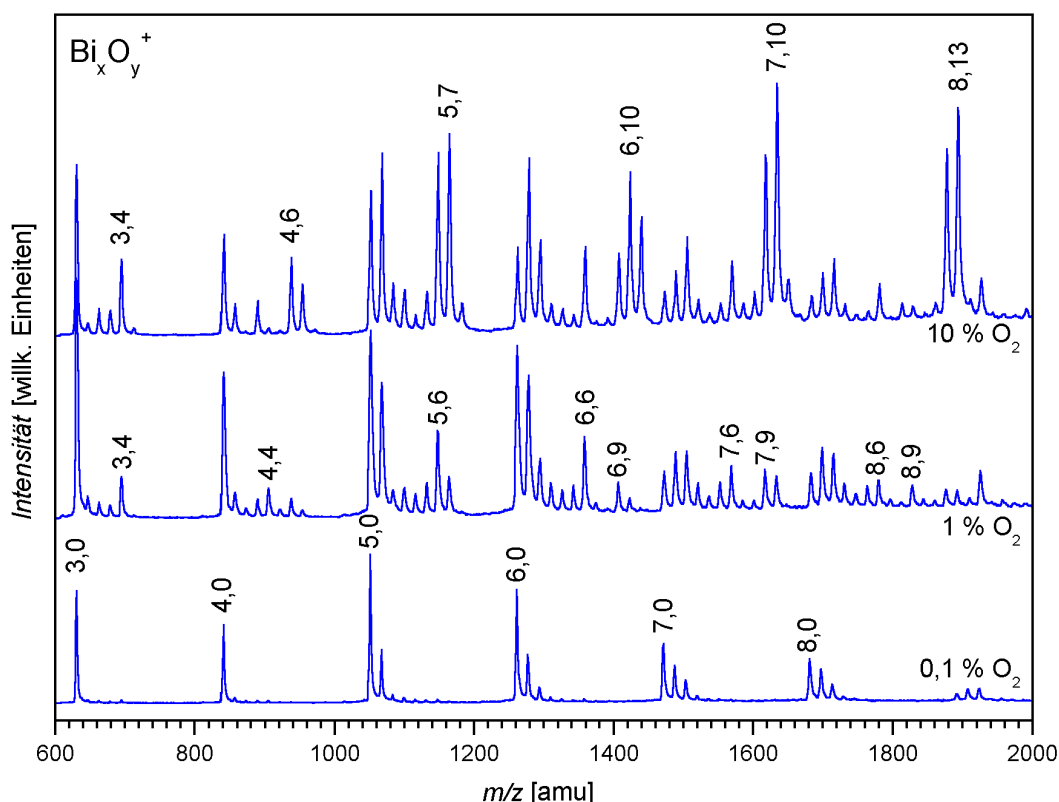


Abbildung 17: Bildung von Bismutoxid-Clusterkationen bei Verwendung von sauerstoffhaltigem Trägergas. Bei 0,1 % Sauerstoff im Helium dominieren die reinen Bismutcluster. Wird der Sauerstoffanteil erhöht, bilden sich die charakteristischen Oxidverteilungen. Alle Signale können Bismutoxid-Clusterkationen Bi_xO_y^+ zugeordnet werden. Die Zusammensetzung ist als Zahlenpaar x,y angegeben.

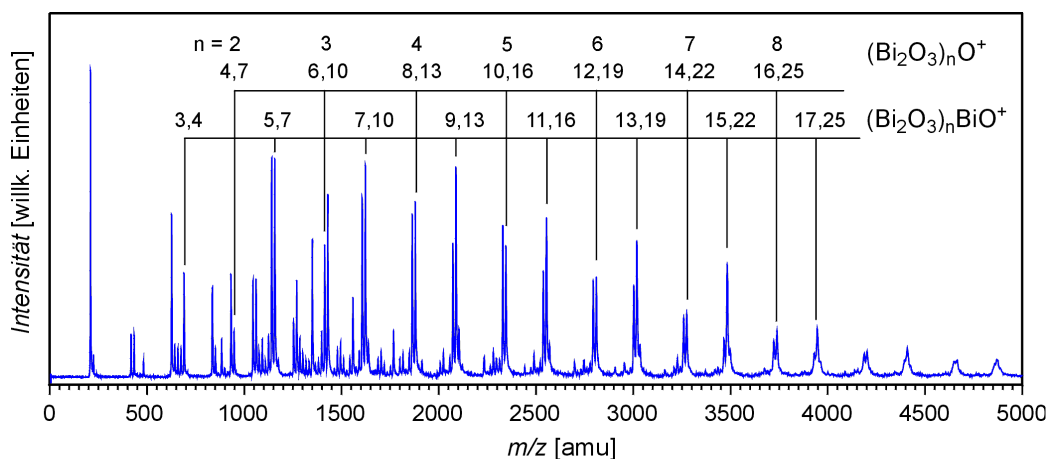


Abbildung 18: Ausbildung stabiler Serien von Bismutoxid-Clusterkationen bei 10 % O_2 im Trägergas. Die Serien $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ (nicht gekennzeichnet), $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n\text{O}^+$ und $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n\text{BiO}^+$ dominieren das Massenspektrum besonders im Bereich größerer Cluster.

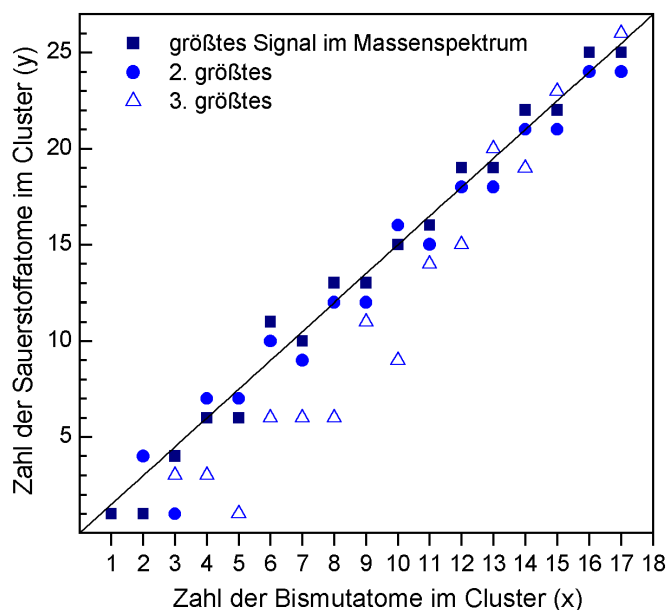


Abbildung 19: Korrelationsdiagramm für die Zusammensetzung der intensivsten Bismutoxid-Kationen Bi_xO_y^+ . Für die Darstellung wurde das in Abbildung 18 gezeigte Massenspektrum bei 10 % O_2 ausgewertet. Die durchgezogene Linie entspricht der stöchiometrischen Zusammensetzung $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n$.

Die Zusammensetzung der intensivsten Oxide ist im Bi/O-Korrelationsdiagramm (Abbildung 19) dargestellt. Die eingezeichnete Linie entspricht der Zusammensetzung des neutralen stöchiometrischen Oxides $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n$. Man erkennt die Häufung der Bismutoxidcluster nahe dem Zusammensetzungsverhältnis $\text{Bi}:\text{O} = 2:3$. Die Ausbildung stabiler Serien dieser „stöchiometrischen“ Oxide ist besonders bei größeren Aggregaten ab etwa $x = 7$ deutlich: Die Gruppen der Oxidkationen mit gleicher Zahl der Bismutatome werden durch einen einzelnen Peak für eine ungerade Bi-Zahl bzw. zwei etwa gleich intensive Peaks bei gerader Bi-Zahl beherrscht. Diese Signale können den Kationen mit ungerader Zahl der Bismutatome $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n\text{BiO}^+$ sowie denen mit gerader Zahl $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ und $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n\text{O}^+$ zugeordnet werden. Diese Serien von Oxidcluster zeigen, wie später vorgestellt wird, grundlegende Unterschiede in ihrer Reaktivität.

Durch Zugabe von molekularem Sauerstoff im Reaktionskanal zu den gebildeten Verteilungen von reinen Bismut-Clusterkationen (Abbildung 20) bzw. den Bismutoxiden (Abbildung 21) wurde die Stabilität der gebildeten Cluster in bezug auf weitere Oxidation untersucht. Es wird dabei jedoch so gut wie keine Veränderung der bestehenden Verteilungen festgestellt. Dieses bedeutet, daß die Clusterbildung am Ort der Reaktionsgaszugabe weitgehend abgeschlossen ist und die Cluster unter den Bedingungen im Reaktionskanal gegenüber Oxidation stabil sind. Geringe Oxidbildung aus den Bismutclustern könnte eine Rückdiffusion des Sauerstoffs entgegen der Fließrichtung im Reaktionskanal bis in die Plasmazone als Ursache haben.

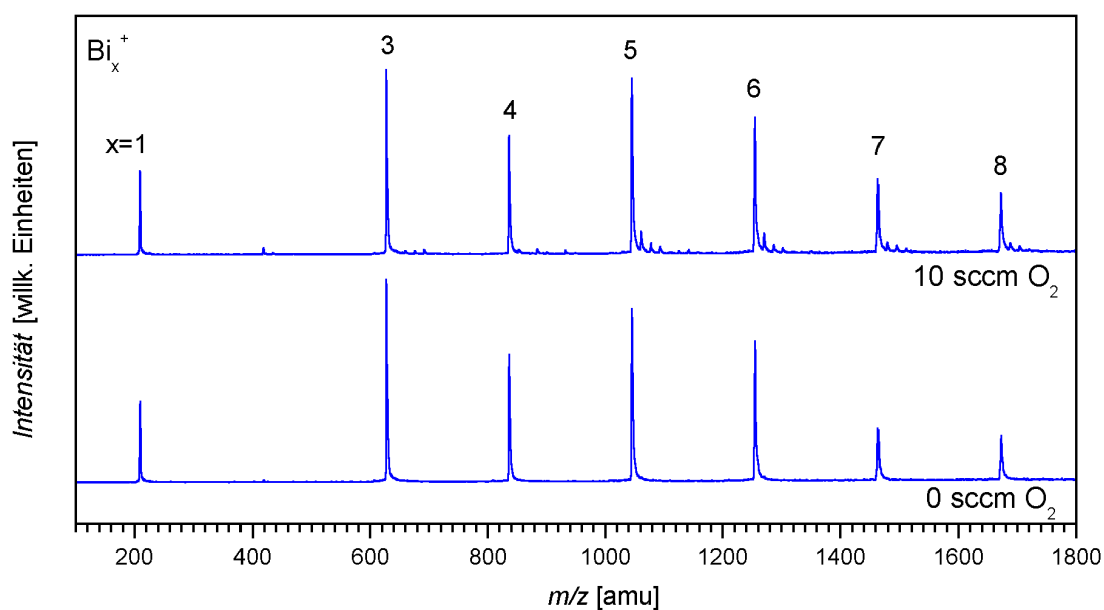


Abbildung 20: Wechselwirkung von Bismutcluster-Kationen mit molekularem Sauerstoff im Reaktionskanal. Es erfolgt fast keine Oxidation der Cluster. Der Fluß von 10 sccm entspricht einem Partialdruck von 1,9 mbar bei einem Helium-Partialdruck von 20,6 mbar. Die O_2 -Zugabe erfolgt 42 mm vor der Düse (Einlaß 2).

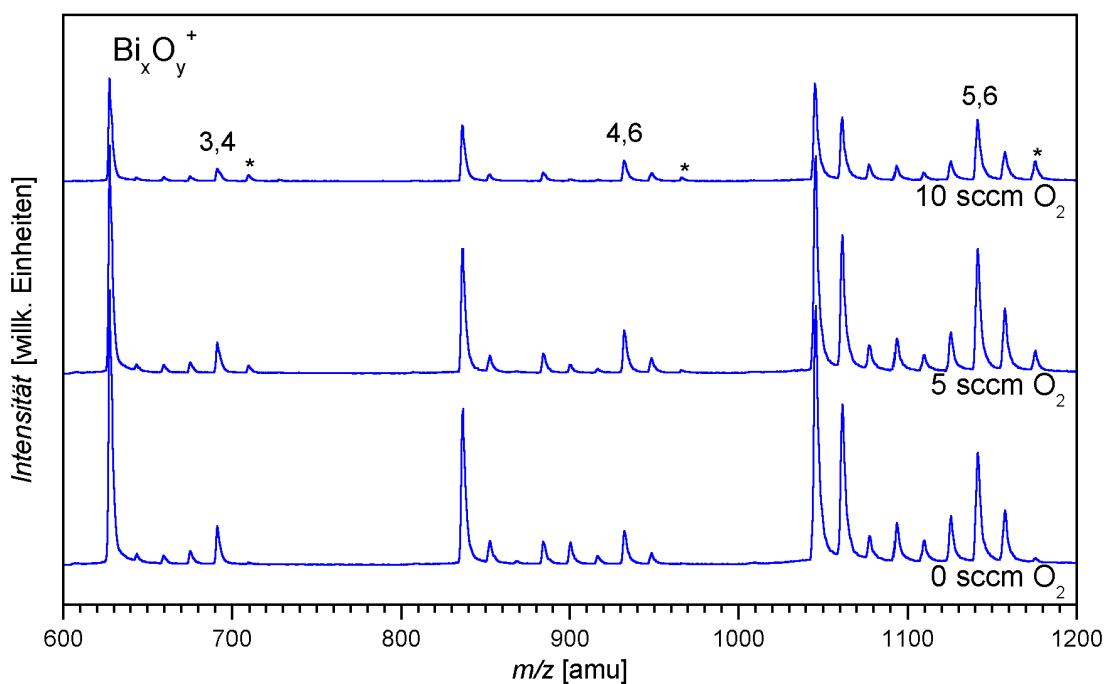
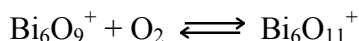


Abbildung 21: Zugabe von molekularem Sauerstoff zu den in der Laserverdampfung erzeugten Bismutoxiden. Die mit dem Stern (*) gekennzeichneten anwachsenden Signale haben eine um 18 amu größere Masse als die vorhergehenden Peaks, rühren also von angelagertem Wasser her. (Trärgas: 1 % O_2 in He, $P = 15,6$ mbar, Zugabe von O_2 an Einlaß 2, 10 sccm entsprechen 2 mbar)

Eine Ausnahme im Verhalten der Oxide gegenüber O_2 bildet $Bi_6O_9^+$. Dieses liegt bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff im Gleichgewicht mit $Bi_6O_{11}^+$ vor. Die Lage des Gleichgewichtes kann durch die Temperatur der Clusterquelle variiert werden, woraus sich die Reaktionsenthalpie für die Gleichgewichtsreaktion:



bestimmen läßt. Aus den Intensitäten von $Bi_6O_9^+$ und $Bi_6O_{11}^+$ im Massenspektrum wird die effektive Gleichgewichtskonstante K' berechnet. Die Konzentration c_{O_2} ist hier konstant und durch den 10 %igen Anteil des O_2 im Trägergas bestimmt.

$$K' = K \cdot c_{O_2} = \frac{c_{Bi_6O_{11}^+}}{c_{Bi_6O_9^+}}$$

Die Temperaturabhängigkeit von K' ist in Abbildung 22 dargestellt. Entsprechend der van't Hoffschen Reaktionsisobare

$$\left(\frac{\partial \ln K'}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_R H}{RT^2}$$

ergibt sich aus dem Anstieg von $\ln K'(T^{-1})$ die Reaktionsenthalpie für die Anlagerung von O_2 an $Bi_6O_9^+$ im Bereich von 287-306 K:

$$\Delta_R H = -41,2 \pm 4,6 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (-0,43 \pm 0,05 \text{ eV}).$$

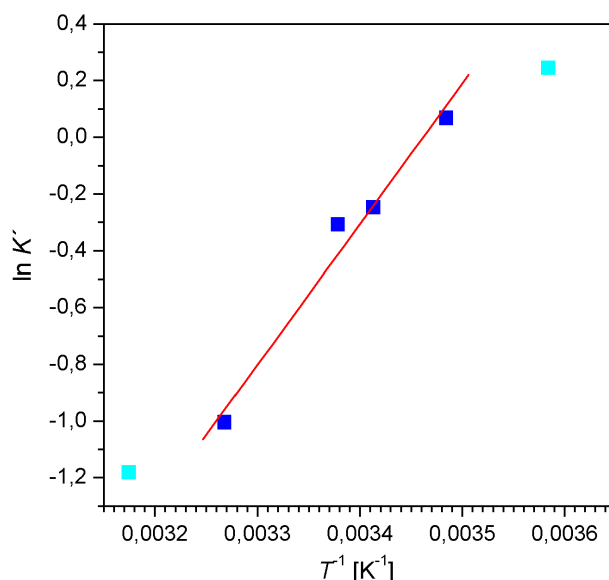


Abbildung 22: Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für die Anlagerung von O_2 an $Bi_6O_9^+$ von der Temperatur. Für die hellen Datenpunkte treten systematische Abweichungen bei der Temperaturmessung auf, sie wurden deshalb in die Berechnung der Reaktionsenthalpie nicht einbezogen.

Bisher existieren keine quantitativen experimentellen Untersuchungen zur Sauerstoffadsorption an Metalloxidclustern. Bei sauerstoffreichen Vanadiumoxidclustern wurde qualitativ aus dem Reaktionsverhalten und den Produktverteilungen bei der stoßinduzierten Fragmentation auf das Vorliegen von schwach gebundenem Sauerstoff geschlossen. Dabei werden zwei Typen identifiziert, die sich in ihrem Verhalten bei der stoßinduzierten Fragmentation unterscheiden [44]:

1. $O_2(ads)$ oder $O_2^-(ads)$, welche bei thermischen Stoßenergien molekular desorbieren, sowie
2. $2O^-(ads)$ Species, die unterhalb von 2 eV Stoßenergie atomare Sauerstoffatome abspalten.

Ähnliches wurde auch für sauerstoffreiche Oxidcluster von Niob [28] und Tantal [42] festgestellt. Aufgrund der Reaktionsenthalpie von $-0,43$ eV für die Sauerstoffbindung könnte es sich bei dem hier vorliegenden $[Bi_4O_9 \cdot O_2]^+$ Addukt um entsprechend Typ 1 gebundenen Sauerstoff handeln.

Vergleichswerte für radikalische Peroxide $-OO^\bullet$ liegen nur für die Bildung von Peroxiden von Alkylradikalen vor. Hier wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten Reaktionsenthalpien $\Delta_R H_{298}^\circ$ um etwa -150 kJ mol $^{-1}$ gemessen [103]. Diese sind deutlich höher als der Wert, der für das Bismutoxidsystem gefunden wurde.

3.1.1.3 N_2O als Oxidationsmittel

Um den Einfluß des Oxidationsmittels auf die Bildung der Bismutoxid-Kationen zu untersuchen, wurde der molekulare Sauerstoff im Trägergas durch Distickstoffmonoxid ersetzt (Abbildung 23). Für N_2O beträgt die freie Bildungsenthalpie bei 298 K $104,2$ kJ mol $^{-1}$, es ist also thermodynamisch instabil in bezug auf die Bildung der Elemente. Zudem ist die Bindungsstärke N_2-O mit $D_{298}^\circ = 167$ kJ mol $^{-1}$ viel niedriger als im Sauerstoffmolekül mit $D_{298}^\circ = 498$ kJ mol $^{-1}$, so daß man eine stärkere Oxidationskraft erwarten könnte. Allerdings ist die Aktivierungsenergie für die Spaltung der N_2-O -Bindung mit 250 kJ mol $^{-1}$ recht hoch, worauf auch die relative Reaktionsträgheit des N_2O beruht [104, S. 510]. In früheren Untersuchungen wurde versucht, N_2O als Oxidationsmittel für die Erzeugung von Antimon-Magnesiumoxid-Clustern [105] sowie Bismut- und Antimonoxiden [52] mittels Gasaggregation einzusetzen. Dabei zeigte sich, daß Zugabe von N_2O zwar die Bildung von Magnesiumoxidclustern ermöglicht, bei der Reaktion von verdampftem Bismut oder Antimon mit N_2O unter den Bedingungen der Gasaggregation aber nur die zweiatomigen Species MO nachweisbar sind.

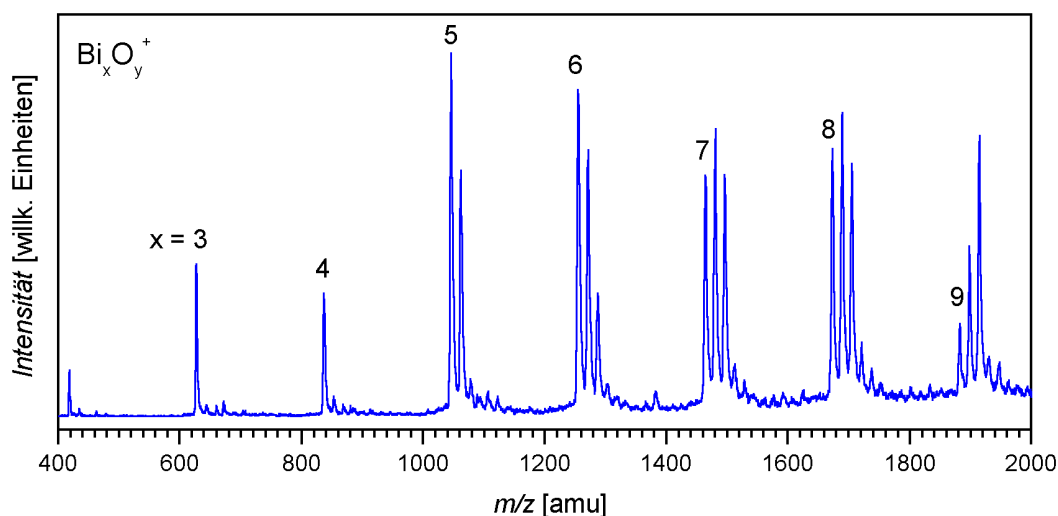


Abbildung 23: Bildung von Oxiden bei Verwendung von 19 % N_2O in He als Trägergas. Es können nur Oxide mit geringem Sauerstoffgehalt erzeugt werden. Die führenden Peaks in den Gruppen sind die reinen Bismutcluster. Ausgezeichnete Serien werden nicht beobachtet. ($P_{\text{ges}} = 32,6 \text{ mbar}$)

Bei der hier untersuchten Clusterbildung in einer Laserverdampfungsquelle könnte die Aktivierung des reaktionsträgen N_2O im Plasma zur Überwindung der Aktivierungsbarriere führen, so daß das N_2O als effektives Oxidationsmittel eingesetzt werden kann. Das N_2O wurde dem Trägergas Helium in verschiedener Konzentration zugemischt. Die massenspektrometrisch beobachtete Oxidverteilung ähnelt auch bei hoher N_2O -Konzentration (bis etwa 20 %) der Verteilung, die bei sehr geringer Konzentration (0,1 %) molekularen Sauerstoffs erhalten wird: Mit steigender Zahl der Bi-Atome im Cluster nimmt die Intensität der Oxidcluster zu, wobei sich das Intensitätsmaximum zu höherem Sauerstoffgehalt verschiebt. Stickstoffhaltige Clusterkationen werden nicht beobachtet. Da bei Zugabe von N_2O keine sauerstoffreichen Oxide gebildet werden, ist N_2O nicht als Oxidationsmittel bei den Reaktivitätsuntersuchungen benutzt worden.

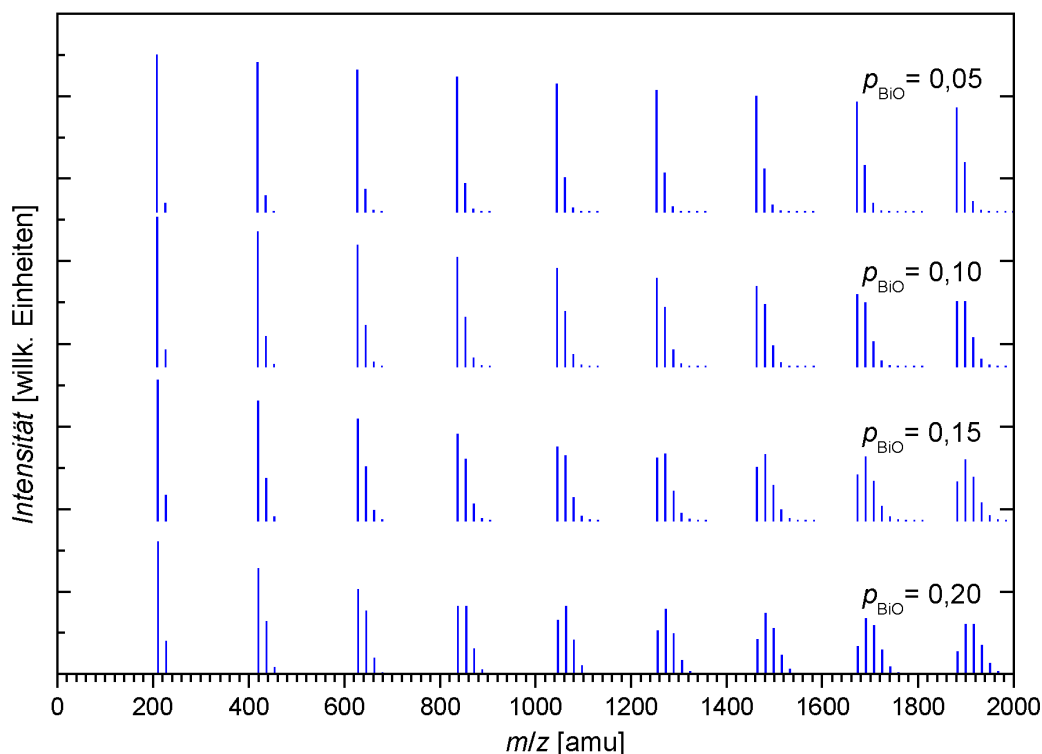


Abbildung 24: Simulierte Massenspektren von niederoxidierten Bismutoxidclustern. In dem verwendeten Modell erfolgt der Einbau von BiO mit der variierten Wahrscheinlichkeit p_{BiO} , der von Bi mit $1-p_{\text{BiO}}$. Die Intensität der Cluster mit gleicher Zahl der Bi-Atome folgt dann einer Binomialverteilung.

3.1.2 Bildungsprinzipien und Strukturen der Bismutoxid-Clusterkationen

Die bei niedriger Sauerstoffkonzentration (0,1 %) erhaltene Verteilung lässt sich mittels eines Wachstumsmodells der Cluster durch Aggregation aus Bi und BiO-Einheiten näherungsweise simulieren. Aufgrund der hohen Bindungsenthalpien von BiO (337 kJ mol^{-1} , exp. Wert [94]) oder BiO^+ (420 kJ mol^{-1} , berechnet [53]) im Vergleich zu Bi_2 (200 kJ mol^{-1} , exp. Wert [94]) ist davon auszugehen, daß diese Oxide bereits im Plasma gebildet werden. Das Monoxid liegt im Plasma wegen des geringen Sauerstoffgehaltes in niedriger Konzentration vor. Unter der Annahme, daß die Aggregation von Bi und BiO nur statistisch bestimmt ist, nimmt die Wahrscheinlichkeit, daß eine BiO-Einheit in einen Cluster eingebaut wurde, mit steigender Clustergröße zu. Es resultiert eine mit der Zahl der Bismutatome im Cluster steigende Intensität der Oxidsignale sowie die Verschiebung des Intensitätsmaximums zu höherem Sauerstoffgehalt. Die tatsächlich beobachtete Verteilung entspricht gut diesem statistischen Wachstumsmodell. Abbildung 24 zeigt simulierte Spektren für verschiedene Wahrscheinlichkeiten p_{BiO} des Einbaus von BiO in den Cluster. Gute Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren ergibt sich für etwa $p_{\text{BiO}} = 0,05$. Eine nachträgliche Anlagerung von

Sauerstoff an einen Bi_x^+ -Kern sollte nur eine untergeordnete Rolle bei der Bildung der niederoxydierten Kationen spielen, was auch das inaktive Verhalten von Bismut-Clusterkationen gegenüber molekularem Sauerstoff zeigt. Bei Verwendung von N_2O als Oxidationsmittel erfolgt anscheinend die Oxidbildung ebenfalls nur nach dem statistischen Aggregationsmechanismus. Die primäre Bildung von BiO bei Gegenwart von N_2O in der Laserverdampfung stimmt gut mit dem bekannten Verhalten bei der Gasaggregation überein. Ein ähnliches Oxidbildungsverhalten bei sehr geringer Sauerstoffkonzentration ist auch für andere Metalle (z. B. Vanadium) zu beobachten.

Ist das Sauerstoffangebot hoch genug, wird die Bildung von ausgezeichneten Serien $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n\text{BiO}^+$, $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ und $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n\text{O}^+$ beobachtet, deren Mitglieder hohe Intensitäten in den Massenspektren aufweisen. Die besondere Stabilität der „magischen“ Serie $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n\text{BiO}^+$ ist bereits von Kinne [106] bei Gasaggregationsexperimenten und von France et al. [107], wo die Oxide durch Laserverdampfung erzeugt wurden, festgestellt worden. Cluster dieser Serie zeichnen sich in den dort beschriebenen Massenspektren durch eine hohe Intensität aus. Die optimierten Grundzustands-Strukturen [32,53] für Bi_3O_4^+ ($n = 1$) (Abbildung 25 links) und Bi_5O_7^+ ($n = 2$) sind kompakte Käfige, die im wesentlichen aus zweifach koordinierten Sauerstoffatomen und dreifach koordinierten Bismutatomen gebildet werden. Die positive Ladung ist an einem dreifach koordinierten Sauerstoffatom lokalisiert. Es werden alle zur Verfügung stehenden Gerüstelektronen für die Ausbildung von Bi-O Bindungen verwendet, ungepaarte Elektronen treten nicht auf. Die analoge Serie wird auch in den Massenspektren der Antimonoxidcluster beobachtet und die oben diskutierten Strukturen ähneln sehr denen der Antimonoxide [108,109]. Die Mitglieder der Serie $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ enthalten ein ungepaartes Elektron und haben deshalb radikalischen Charakter. Diese Serie wird von der sauerstoffreicheren Reihe $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n\text{O}^+$ begleitet. Ordnet man den atomaren Bestandteilen der Cluster die formalen Ladungen +3 für Bi und -2 für O zu, so ergibt sich für $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ eine Vakanz und für $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n\text{O}^+$ ein Überschuß von einem Elektron bezogen auf den Neutralcluster $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n$.

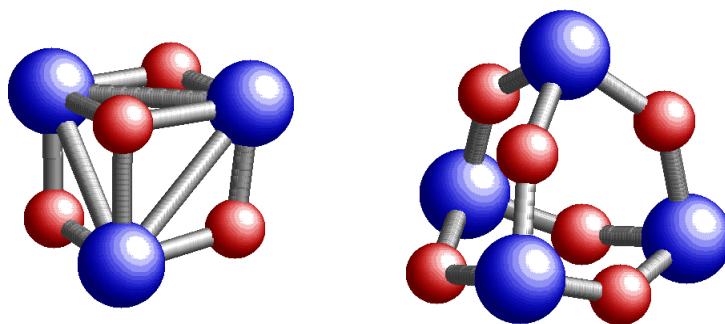


Abbildung 25: Optimierte Strukturen der Bismutoxid-Kationen Bi_3O_4^+ (links) und Bi_5O_7^+ (rechts). Die größeren Kugeln entsprechen den Bismutatomen [nach 53].

Die Geometrie von Bi_4O_6^+ (Abbildung 25 rechts) ähnelt der Struktur der lange bekannten homologen Oxide P_4O_6 und As_4O_6 in der Gasphase [110,111] sowie der berechneten Struktur von Sb_4O_6 [108,109]. Das Kation ist Jahn-Teller verzerrt und weicht insofern von der hochsymmetrischen C_{3v} Anordnung des Neutralclusters ab. Das ungepaarte Elektron ist an einem Sauerstoffatom lokalisiert. Dessen Bi-O Bindungslängen sind auf $d(\text{BiO}) = 2,32 \text{ \AA}$ verlängert im Vergleich zu den anderen Bi-O-Abständen mit $d(\text{BiO}) = 1,93\text{-}2,03 \text{ \AA}$.

Im Korrelationsdiagramm (Abbildung 19) und in den Massenspektren (Abbildung 17), insbesondere bei mittlerer Sauerstoffzugabe (1 %), ist das Auftreten einer weiteren Serie $(\text{Bi}_4\text{O}_6)\text{Bi}_x^+$ ($x = 0\text{-}4$) festzustellen. Anfängliche Vorstellungen von einer Struktur, die einen intakten Käfig des sehr stabilen Bi_4O_6 -Clusters beinhaltet, wurden durch DFT-Rechnungen von Bienati und Bonacic-Koutecky nicht bestätigt. Cluster, die isolierte Bi_x -Einheiten enthalten, erwiesen sich als nicht stabil. Vielmehr läßt sich die Struktur von z. B. $(\text{Bi}_4\text{O}_6)\text{Bi}_4^+$ als durch mit einer Bi_4 -Kette überbrückten Bi_4O_4 -Ring verstehen (Abbildung 26) [113]. Diese Acht-Ringe sind als wichtiges Bauprinzip bereits von den Antimonoxidclustern bekannt [109]. Die Bismutatome in der Brückenkette sind jeweils nur einfach mit Sauerstoff koordiniert, wogegen die im Ring vorliegenden die Koordinationszahlen 2 und 3 aufweisen. Die Länge der Bi-Kette wird durch die Ausdehnung des Ringes begrenzt, so daß maximal 4 Bi-Atome gebunden werden. Die Bildung dieser Cluster könnte durch Anlagerung einzelner Bi-Atome oder kleiner Bi_x -Cluster an eine bereits vorliegende Bi_4O_6 -Einheit erfolgen. Deren primäre Bildung ist thermodynamisch begünstigt. Dieses würde erklären, warum gerade die 6 Sauerstoffatome enthaltende Reihe erhöhte Intensitäten zeigt.

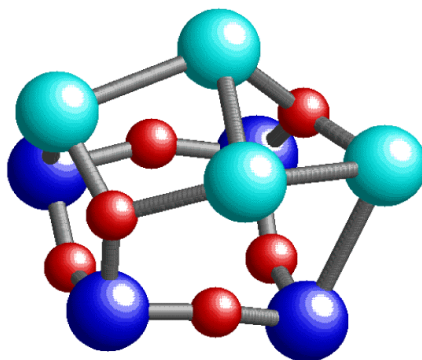


Abbildung 26: Struktur von Bi_8O_6^+ . Die Optimierung erfolgte mit DFT-Methoden [113]. Die Bi_4 -Brücke über dem Bi_4O_4 -Ring ist durch die helleren großen Kugeln gekennzeichnet.

Die Käfigstrukturen der „stöchiometrischen“ Bismutoxid-Clusterkationen $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n\text{BiO}^+$ und $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ sind gekennzeichnet durch Ausbildung einer maximalen Zahl von verbrückenden Bi-O-Bi-Bindungen; terminale Bi-O-Gruppierungen sowie Bi-Bi-Bindungen wurden nicht beobachtet. Die Käfige enthalten die Atome in den formalen Oxidationszahlen -2 für Sauerstoff und $+3$ für Bismut. Dieses Verhalten spiegelt gut die thermodynamisch bevorzugte Bildung von Bi(III)-Verbindungen wider. Die niedrige Intensität bzw. das gänzliche Fehlen von sauerstoffreicheren Oxidclustern kann auf die durch den relativistischen „inert pair“ Effekt für die $6s^2$ -Elektronen des Bismuts hervorgerufene Instabilität von Bi^{+V} verstanden werden [112]. Tatsächlich enthalten die mittels DFT-Methoden berechneten energetisch günstigsten Isomere der sauerstoffreichen Kationen Bi_3O_5^+ und Bi_4O_7^+ O-O-Bindungen und die Struktur des experimentell nicht beobachteten Bi_3O_6^+ weist eine Ozonid-Kette O-O-O auf. Die berechneten Isomere des Bi_4O_8^+ haben alle positive Bildungsenthalpien und sind nicht stabil, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist [53].

3.2 Streuung von Bismutoxid-Clusterkationen an Kohlenwasserstoffen

3.2.1 Experimentelle Wechselwirkungsquerschnitte

Für die Bestimmung des Einflusses von Zusammensetzung und Größe der Bismutoxidcluster auf die Wechselwirkung mit Reaktionspartnern wurden die Streuquerschnitte der Bismutoxidcluster Bi_xO_y^+ bis $x = 10$ bestimmt. Im Streuexperiment wird die Intensitätsänderung der Cluster in Strahlrichtung in Abhängigkeit von der Stoßgasdichte ermittelt. Aus diesem Verlauf berechnet sich der totale integrale Wechselwirkungsquerschnitt (s. Kap. 2.3.1). Es wurden nur diejenigen Bismutoxid-Clusterkationen in die Auswertung einbezogen, die auch nach der Abschwächung ein ausreichend intensives Signal im Massenspektrum ergaben. Zum totalen integralen Wechselwirkungsquerschnitt tragen alle Formen der Wechselwirkung zwischen Cluster und Stoßgas bei, d. h., σ_{tot} beinhaltet alle elastischen und inelastischen sowie reaktiven Beiträge. Eine besonders hohe Reaktivität eines Clusters gegenüber dem Stoßgas kann sich also in einem gesteigerten Streuquerschnitt äußern, sofern der reaktive Beitrag groß genug ist.

Die Querschnitte wurden für die Alkane Methan, Propan und n-Butan, die Alkene Ethen, Propen, 1-Buten und 1,3-Butadien sowie für Argon im Druckbereich von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ mbar in der Stoßzelle bei Raumtemperatur (25 °C) gemessen. Unter Annahme des Modells der harten Kugeln (s. 3.2.2.1) kann die Zahl der Stöße eines einzelnen Clusters auf weniger als 10 abgeschätzt werden. Die Kationen sind nicht beschleunigt, ihre kinetische Energie ist durch die Geschwindigkeit des Molekularstrahls gegeben (s. Kap. 2.3.2, Tabelle 3).

Für die untersuchten C3- und C4-Kohlenwasserstoffe ist der Verlauf der experimentell bestimmten Wechselwirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Oxidzusammensetzung und –Clustergröße in Abbildung 27 und Abbildung 29 beispielhaft dargestellt. Abgesehen von einzelnen Fluktuationen nimmt der unkorrigierte experimentelle Querschnitt mit der Größe ab. Dieser Befund widerspricht dem erwarteten Anwachsen des Clusterdurchmessers mit der Größe, wenn man annimmt, daß die Cluster käfigartig und ähnlich kompakt aufgebaut sind. Der hier beobachtete scheinbare Abfall der Querschnitte mit der Clustergröße und damit auch der Masse ist experimentell bedingt durch die endliche Winkelauflösung der Streuanordnung. Die Cluster im Molekularstrahl haben näherungsweise alle die gleiche Geschwindigkeit. Damit nimmt für schwerere Cluster der Impuls zu und sie werden beim Stoß infolge der Impulserhaltung nur unter einem geringen Winkel abgelenkt. Dieses führt zu einer verminderten Intensitätsabnahme im durch den Eintrittsspalt des Massenspektrometers separierten Teil des Molekularstrahls und somit zu einem zu geringen experimentellen Streuquerschnitt.

Die Abnahme der experimentellen Streuquerschnitte erfolgt unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen scheinbar recht gleichmäßig. Jedoch tritt beim Vergleich des Streuverhaltens der Bismutoxidcluster an gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine signifikante Abweichung für die Oxide mit der Zusammensetzung Bi_4O_6^+ und Bi_6O_9^+ auf. Bei diesen sind die Streuquerschnitte bei den Alkenen um 10-20 % erhöht gegenüber denen der Kationen mit geringerem oder höherem Sauerstoffgehalt. Das unterschiedliche Verhalten gegenüber Alkan und Alken wird besonders deutlich, wenn man das Verhältnis der jeweiligen Streuquerschnitte betrachtet. Für Propan und Propen sind die relativen Querschnitte in Abbildung 28 dargestellt. In den relativen Streuquerschnitten gleichen sich systematische Fehler bei der Bestimmung der Streuquerschnitte aus, wie z. B. die beobachtete Abhängigkeit des Streuquerschnittes von der Signalintensität eines Clusters. Ebenso kompensiert sich zum großen Teil der Einfluß der rein elastischen Wechselwirkung, da für Alkene und Alkane mit gleicher Kohlenstoffzahl die gaskinetischen Durchmesser sich sehr ähneln.

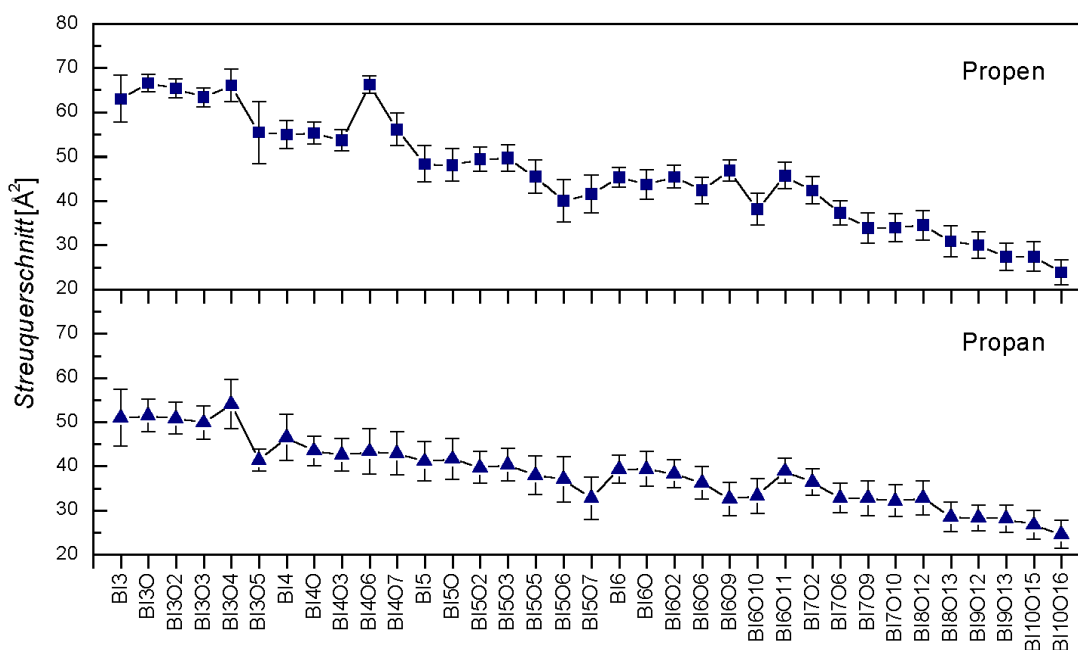


Abbildung 27: Unkorrigierte experimentelle Streuquerschnitte für die Streuung von Bismutoxid-Clusterkationen an C3-Kohlenwasserstoffen. Unter Berücksichtigung der Fehlerintervalle sind die Querschnitte für Bi_4O_6^+ und Bi_6O_9^+ mit Propen als Stoßpartner erhöht gegenüber denjenigen mit Propan.

3 Ergebnisse und Diskussion

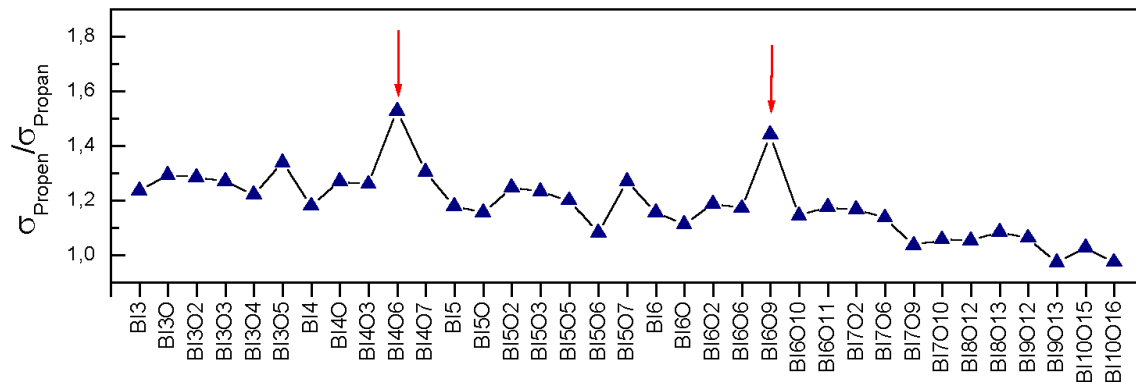


Abbildung 28: Verhältnis der Streuquerschnitte von Propen und Propan. Die Oxide mit den beim Alken erhöhten Streuquerschnitten sind durch die Pfeile gekennzeichnet.

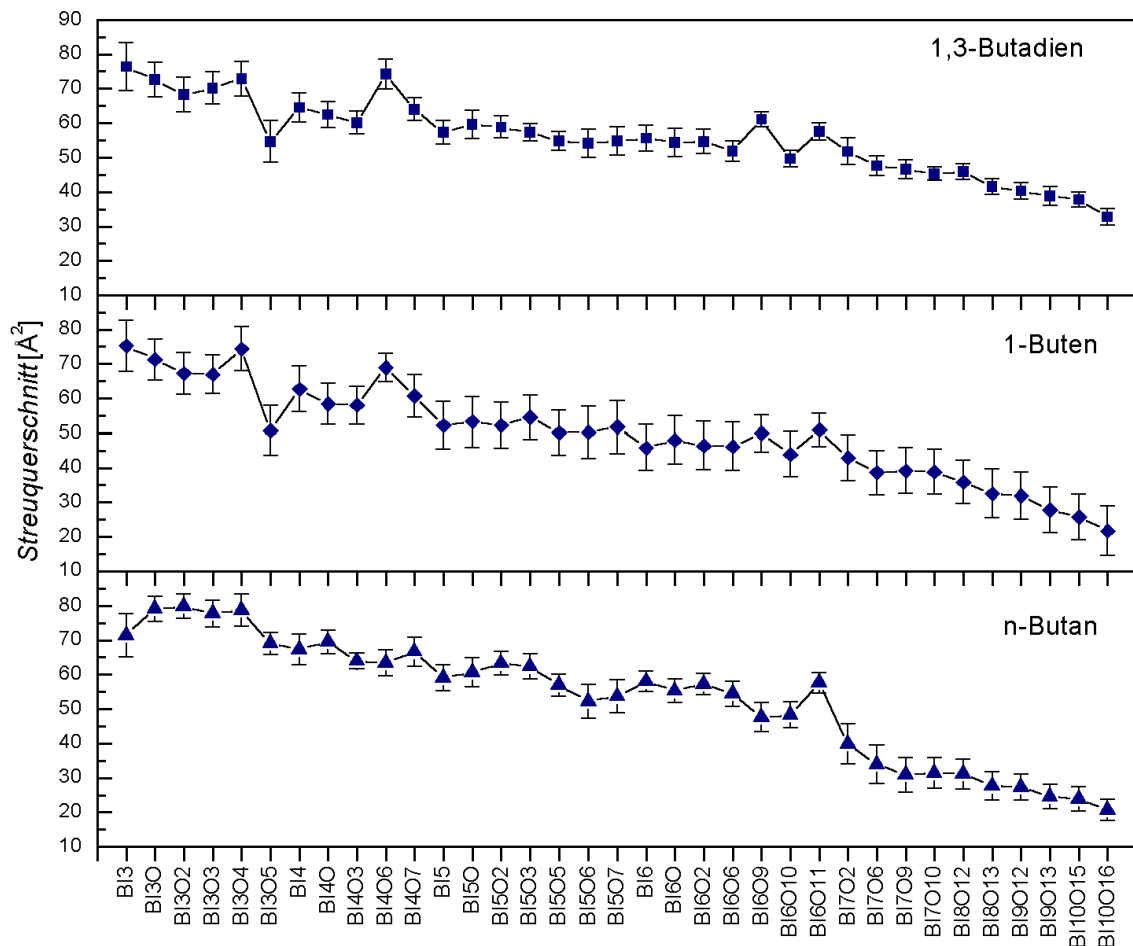


Abbildung 29: Unkorrigierte experimentelle Streuquerschnitte für die Streuung von Bismutoxid-Clusterkationen an C4-Kohlenwasserstoffen.

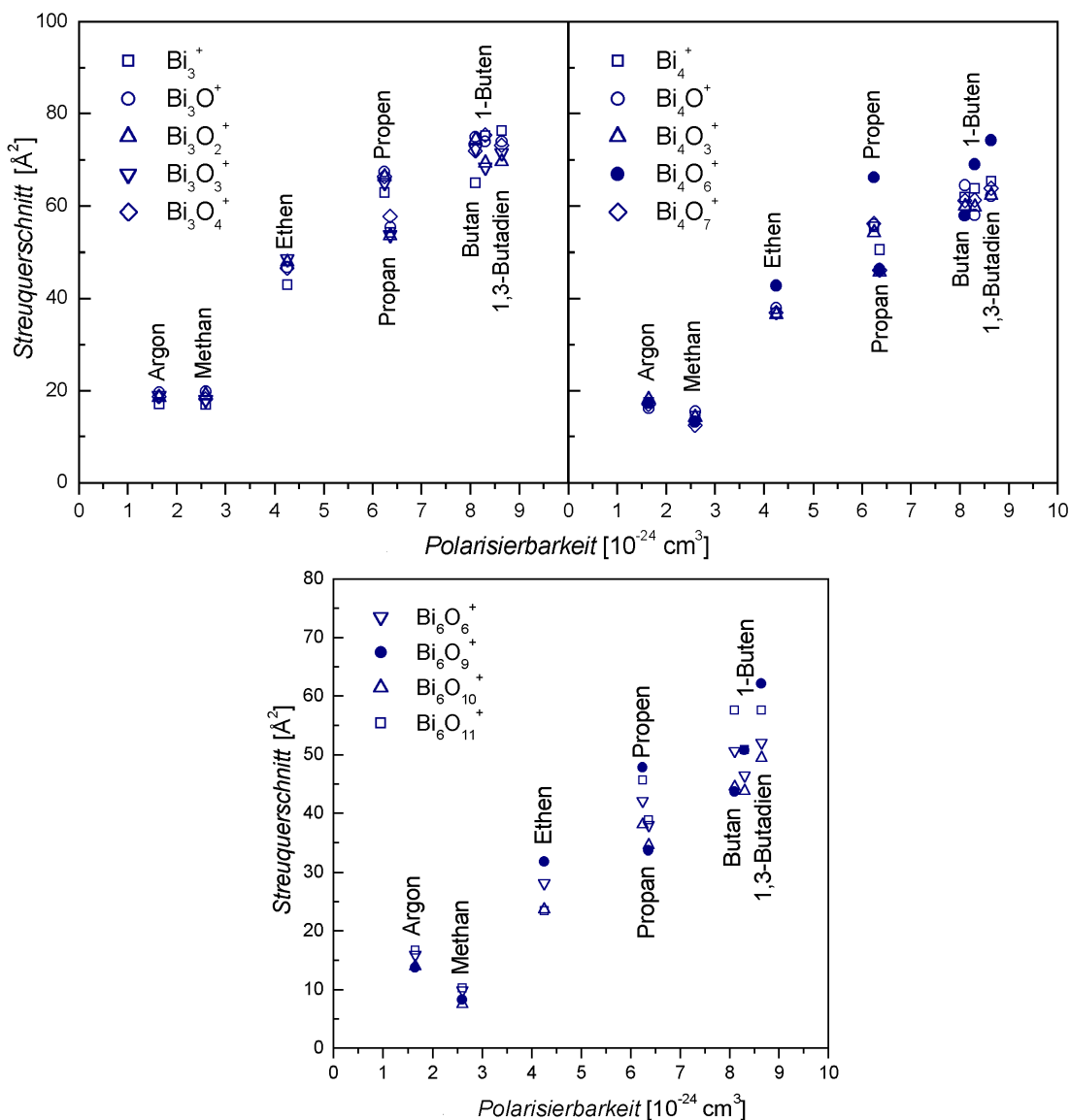


Abbildung 30: Integrale Querschnitte für die Streuung der Clusterkationen Bi_3O_y^+ , Bi_4O_y^+ und Bi_6O_y^+ an Argon und Kohlenwasserstoffen. Mittlere Polarisierbarkeiten aus [94, S. 10-194 ff.]

Der Verlauf der Streuquerschnitte für die ausgewählten Clusterkationen Bi_3O_y^+ ($y = 0-4$), Bi_4O_y^+ ($y = 0, 1, 3, 6, 7$) und Bi_6O_y^+ ($y = 6, 9-11$) und alle untersuchten Stoßpartner ist in Abbildung 30 gezeigt. Als Maß für die Größe des Stoßgases wurde dabei die mittlere Polarisierbarkeit gewählt. Die Querschnitte für einen bestimmten Oxidcluster nehmen generell mit der Größe der Kohlenwasserstoffe zu. Dieser Trend kann durch verschiedene Effekte bedingt sein. Zum einen nimmt entsprechend

$$\sigma_{HS} = \pi (r_{\text{Bi}_x\text{O}_y} + r_{\text{Gas}})^2$$

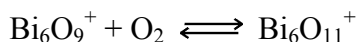
der elastische Stoßquerschnitt σ_{HS} (HS: Hard Sphere) nach dem Modell der harten Kugeln für das Cluster-Stoßgas-Paar mit steigendem Radius des Stoßgasmoleküls r_{Gas} zu. Außerdem steigt die aufgrund der Polarisierung der Stoßgasatome oder -moleküle durch das Clusterkation hervorgerufene attraktive Wechselwirkung. Deren Anteil am totalen Streuquerschnitt hängt stark von der relativen kinetischen Energie der Stoßpartner ab. Auf die Größe der Beiträge von elastischer und Polarisations-Wechselwirkung zum totalen Querschnitt wird im Abschnitt 3.2.2 eingegangen. Die Streuquerschnitte für alle Alkene sind höher als die der Alkane mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen. Dieses könnte mit der stärkeren Nucleophilität der Alkene zusammenhängen.

Für die Kationen $Bi_3O_y^+$ ($y = 0-4$) sind die Querschnitte bei einem gegebenen Stoßgas im Rahmen der Meßgenauigkeit nahezu identisch. Dieser Befund bedeutet, daß die den totalen Streuquerschnitt bestimmende Stärke der Wechselwirkung zwischen Cluster und Stoßgas nicht vom tatsächlichen Sauerstoffgehalt der Cluster $Bi_3O_y^+$ abhängt. Eine Ursache dafür könnte ein dominierender Einfluß der elastischen Streuung sein, wobei man dann annehmen muß, daß sich die Clustergröße bei steigendem Sauerstoffgehalt nicht oder nur gering ändert.

Die Kationen $Bi_4O_y^+$ ($y = 0, 1, 3, 7$) weisen ebenfalls ähnliche Streuquerschnitte für jeweils gleiche Gase auf, $Bi_4O_6^+$ weicht dagegen in charakteristischer Weise ab. Die Querschnitte für die Wechselwirkung von $Bi_4O_6^+$ mit Alkenen sind jeweils etwa 20 % größer als die der anderen Kationen $Bi_4O_y^+$. Diese erhöhten Werte könnten durch verschiedene Prozesse hervorgerufen werden: z. B. stoßinduzierte Fragmentation von $Bi_4O_6^+$, Elektronentransfer vom Stoßgas auf $Bi_4O_6^+$ oder chemische Reaktionen zwischen den Stoßpartnern. Die Fragmentation des $Bi_4O_6^+$ kann ausgeschlossen werden, da durch den Stoß mit Alkan oder Alken ein ähnliches Fragmentationsverhalten verursacht werden sollte, was aber nicht beobachtet wurde. Auch eine Neutralisation des $Bi_4O_6^+$ ist unwahrscheinlich, bedingt durch die hohen Ionisationspotentiale der Alkene (Ethen 10,5 eV, Propen 9,7 eV, 1-Buten 9,6 eV [94, S. 10-210 ff.]). Grund für die erhöhten Querschnitte ist offensichtlich eine Reaktion von $Bi_4O_6^+$ mit den Alkenen. Stabile Reaktionsprodukte können allerdings aufgrund der Anordnung in diesem Streuversuch nicht nachgewiesen werden.

In der Gruppe $Bi_6O_y^+$ ($y = 6, 9-11$) wird ein ähnliches Verhalten wie bei $Bi_4O_y^+$ gefunden. Für Argon und Methan sind die Wechselwirkungsquerschnitte aller Kationen gleich. Das Kation $Bi_6O_9^+$ zeigt bei der Wechselwirkung mit Alkenen einen 20 % höheren Querschnitt als die Kationen $Bi_6O_6^+$ und $Bi_6O_{10}^+$. Eine Besonderheit stellt das Kation $Bi_6O_{11}^+$ dar. Dieser Cluster unterscheidet sich bereits in seiner Zusammensetzung entsprechend $(Bi_2O_3)_3O_2^+$ durch den hohen Sauerstoffgehalt stark von allen anderen Bismutoxid-Clusterkationen. Für die Stoßpartner Propan, Propen, n-Butan, 1-Buten und 1,3-Butadien, also bei Alkenen als auch gegenüber den Alkanen zeigt $Bi_6O_{11}^+$ einen hohen Wechselwirkungsquerschnitt (s. a. Abbildung 27 und Abbildung 29). Für den

erhöhten Wechselwirkungsquerschnitt ist hier die besondere Instabilität dieses Oxides verantwortlich. Aufgrund der in 3.1.1.2 beschriebenen Reversibilität der Reaktion



ist davon auszugehen, daß durch den Stoß die Fragmentation von $\text{Bi}_6\text{O}_{11}^+$ in Umkehrung dieser Gleichung unter Abspaltung von molekularem Sauerstoff induziert wird. Die notwendige Energie für die Fragmentation in Bi_6O_9^+ und O_2 (0,43 eV) wird durch den Anteil der in die inneren Freiheitsgrade des Clusters übertragenen Stoßenergie bei Mehrfachstößen aufgebracht.

Zusammenfassend wird festgestellt, daß Oxidcluster $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ ($n = 2$ und 3) sich durch hohe Streuquerschnitte gegenüber Alkenen auszeichnen, die anscheinend durch Reaktionen mit dem Streugas hervorgerufen werden. Ob auch die schwereren Oxidcluster $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ ($n \geq 4$) diese Reaktivität zeigen, kann hier nicht geklärt werden. Die schlechtere Trennung benachbarter Signalpeaks und die scheinbar niedrigen Querschnitte aufgrund der begrenzten Winkelauflösung der Meßanordnung führen dazu, daß die relative Unsicherheit der Streuquerschnitte zunimmt und potentielle Unterschiede in den Querschnitten benachbarter Cluster ausgeglichen werden.

3.2.2 Theoretische Modelle für die Berechnung von Stoßquerschnitten

3.2.2.1 Modell der harten Kugeln

Eine einfache Abschätzung für den Stoßquerschnitt liefert das Modell der harten Kugeln [114, S. 49 ff.]. Der Cluster wird in diesem Modell als Kugel mit der Dichte des entsprechenden Festkörpers idealisiert und das Streugas wird als Kugel mit dem gaskinetischen Durchmesser d beschrieben. Eine Wechselwirkung beider Teilchen erfolgt nur, wenn der Abstand genau der Summe der Radien der kugelförmigen Teilchen entspricht.

In Abbildung 31 sind für Bi_3O_4^+ , Bi_4O_6^+ und Bi_6O_9^+ sowie die in Tabelle 5 aufgeführten Gase die berechneten Stoßquerschnitte

$$\sigma_{HS} = \pi (r_{\text{Bi}_x\text{O}_y} + r_{\text{Gas}})^2$$

den experimentellen Werten gegenübergestellt.

Tabelle 5: Gaskinetische Durchmesser der Stoßgasmoleküle. Berechnet für 300 K nach Sutherland: $d_T^2 = d_\infty^2 (1 + C/T)$ [115, S. 323 ff.]

Stoßgas	Argon	Methan	Ethen	Propen	Propan	1-Buten	n-Butan
$d_{300\text{ K}}$ [Å]	3,62	4,13	4,92	5,94	6,19	6,70	6,88

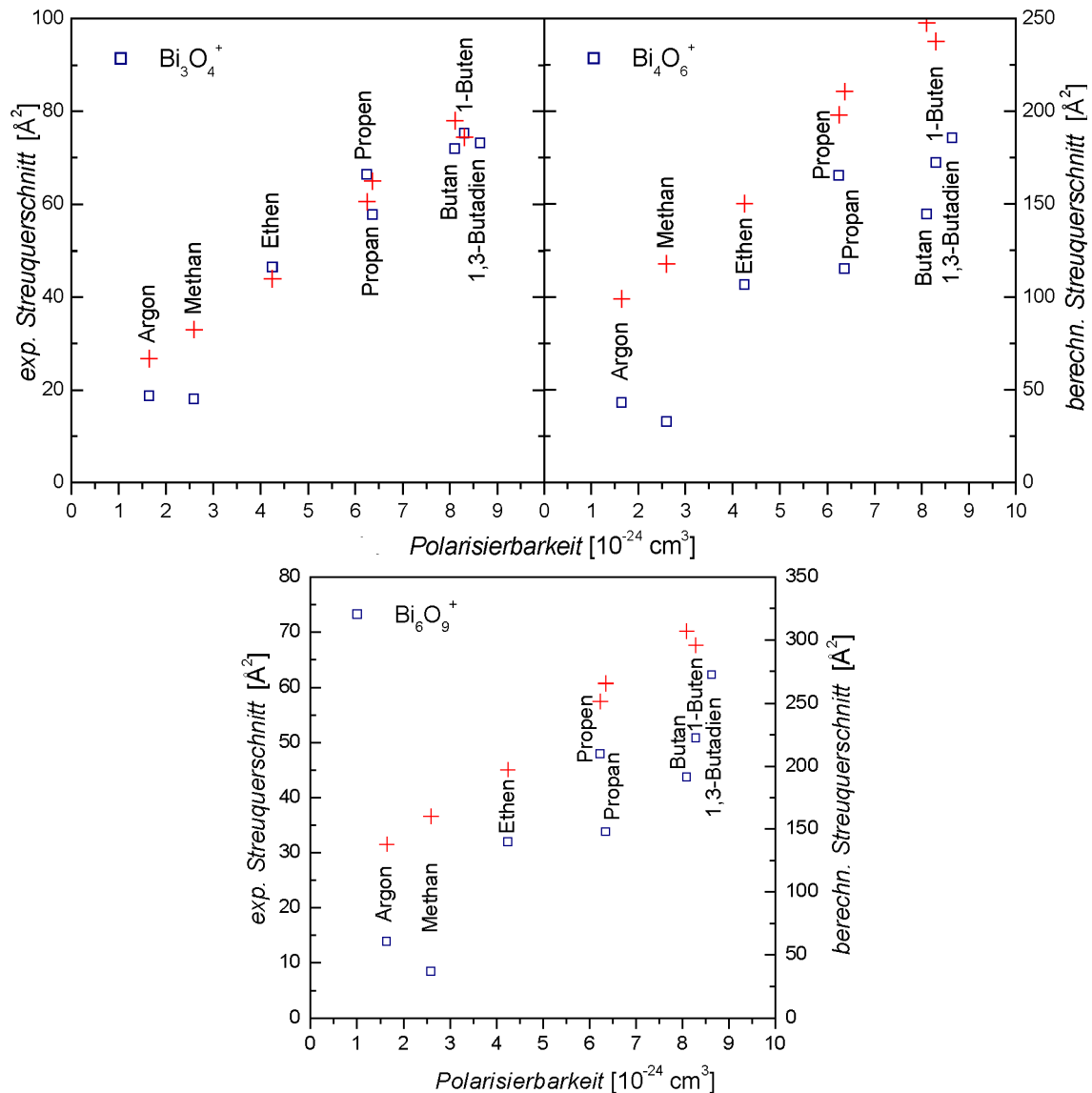


Abbildung 31: Nach dem Modell der harten Kugeln berechnete Streuquerschnitte (+, rechte Skala) und experimentelle Werte (□, linke Skala).

Die experimentellen Streuquerschnitte erweisen sich, verglichen mit den nach dem Modell der harten Kugeln berechneten, im Mittel um etwa den Faktor 5 zu klein. Dieses, sowie die in Tabelle 6 dargestellte zunehmend stärkere Abweichung für schwere Cluster, ist auf das hohe Massenverhältnis von Cluster zu Stoßgas und die damit einhergehende verminderte Ablenkung des Clusters aus seiner primären Flugrichtung zurückzuführen (s. 3.2.1). Die experimentell festgestellten höheren Stoßquerschnitte bei den Alkenen werden durch das Modell natürlich nicht wiedergegeben, da die Alkene verglichen mit den entsprechenden Alkanen den geringeren gaskinetischen Durchmesser haben.

Tabelle 6: Berechnete Durchmesser von Bismutoxidclustern sowie Gegenüberstellung von ausgewählten experimentellen (*exp*), nach dem Modell der harten Kugel (*HS*) oder nach Langevin (*Lang*) berechneten Streuquerschnitten σ . Für die Oxide wurde die Dichte von monoklinem α - Bi_2O_3 $8,929 \text{ g cm}^{-3}$ (20°C) [116, S. 180] angenommen.

Cluster	$d [\text{\AA}]$	Argon $\sigma [\text{\AA}^2]$			Propen $\sigma [\text{\AA}^2]$			Propan $\sigma [\text{\AA}^2]$		
		<i>exp</i>	<i>HS</i>	<i>Lang</i>	<i>exp</i>	<i>HS</i>	<i>Lang</i>	<i>exp</i>	<i>HS</i>	<i>Lang</i>
Bi_3O_4^+	6,26	18,7 $\pm 1,5$	67,1	69,6	66,0 $\pm 3,7$	151,3	133,0	54,1 $\pm 5,6$	162,4	131,2
Bi_4O_6^+	6,92	17,3 $\pm 1,4$	99,2	69,1	66,2 $\pm 1,9$	198,1	132,0	43,3 $\pm 5,2$	210,8	130,2
Bi_6O_9^+	7,92	13,7 $\pm 1,2$	137,7	68,7	46,9 $\pm 2,4$	251,1	131,0	32,5 $\pm 3,8$	265,4	129,2
$\text{Bi}_8\text{O}_{12}^+$	8,72	13,9 $\pm 0,9$	182,4	68,4	34,5 $\pm 3,3$	310,4	130,5	32,7 $\pm 3,9$	326,3	128,7
$\text{Bi}_{10}\text{O}_{15}^+$	9,39	11,7 $\pm 1,1$	233,5	68,3	27,4 $\pm 3,3$	376,0	130,2	26,7 $\pm 3,3$	393,4	128,4

Mit den Streuquerschnitten ist die mittlere freie Weglänge λ der Cluster verknüpft:

$$\lambda = \frac{1}{n_B \sigma} = \frac{kT}{P\sigma}.$$

Aus den berechneten Werten für σ_{HS} ergeben sich bei einem Druck des Stoßgases von 10^{-3} mbar und 300 K freie Weglängen von etwa 1-7 cm für die Cluster.

3.2.2.2 Langevin-Modell für Ion-Molekül-Wechselwirkung

Der Einfluß der Ladung des Clusters auf den Ablauf des Stoßvorganges wird im Rahmen des im letzten Abschnitt vorgestellten Modells nicht berücksichtigt. Tatsächlich handelt es sich dabei aber um Ion-Molekül-Reaktionen [117,118]. Hier könnten insbesondere fernreichweitige Effekte wie die Wechselwirkung der Clusterionen mit permanenten oder induzierten Dipolen wesentlich zum Wert des Streuquerschnittes beitragen. Da die untersuchten Stoßgase keine oder nur kleine permanente Dipolmomente haben, wird nachfolgend nur der Beitrag des induzierten Dipolmomentes beachtet. Das Potential zwischen einem Ion mit der Ladung e und einem Molekül mit der mittleren Polarisierbarkeit α beträgt

$$V(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4},$$

wobei r der Abstand der Massenschwerpunkte ist.

Nach Langevin [119] und Gioumouis/Stevenson [120] ergibt sich daraus der reaktive Querschnitt für die Bildung eines Ion-Molekül-Komplexes

$$\sigma_{Lang}(v) = \frac{\pi e}{v} \sqrt{\frac{4\alpha}{\mu_r}}.$$

Hierbei ist v die relative Geschwindigkeit des Ions und μ_r die reduzierte Masse von Ion und Molekül. Einige Werte dieser „Langevin“-Querschnitte für Cluster mit der Geschwindigkeit von 700 m s^{-1} sind in Tabelle 6 den experimentellen Werten und σ_{HS} gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, daß die berechneten Querschnitte σ_{Lang} deutlich kleiner als die nach dem Modell der harten Kugeln berechneten sind (bis auf für Bi_3O_4^+), obwohl σ_{HS} bereits die untere Grenze für den totalen Wechselwirkungsquerschnitt σ_{tot} darstellt. Tatsächlich ist die Anwendbarkeit des Langevin-Modells bei hohen kinetischen Energien der Stoßpartner nicht mehr gegeben [121, S. 189]. Die berechneten „Langevin“-Querschnitte stimmen auch qualitativ nicht mit den experimentellen Daten überein (s. Abbildung 32). Daraus ist zu schließen, daß die Polarisierung der Kohlenwasserstoffe durch das Bismutoxid-Clusterkation nicht die maßgebliche Ursache für den Verlauf der bestimmten experimentellen Wechselwirkungsquerschnitte ist.

Zusammenfassend läßt sich der Verlauf der experimentellen Streuquerschnitte qualitativ verstehen, wenn vom einfachen Modell des gaskinetischen Streuquerschnittes ausgegangen wird. Abweichungen davon beruhen auf nichtelastischer Streuung (durch Reaktionen) bzw. sind durch die begrenzte Winkelauflösung des Experimentes bedingt. Der Einfluß der Ladung des Clusters auf die Höhe des Streuquerschnittes ist vernachlässigbar.

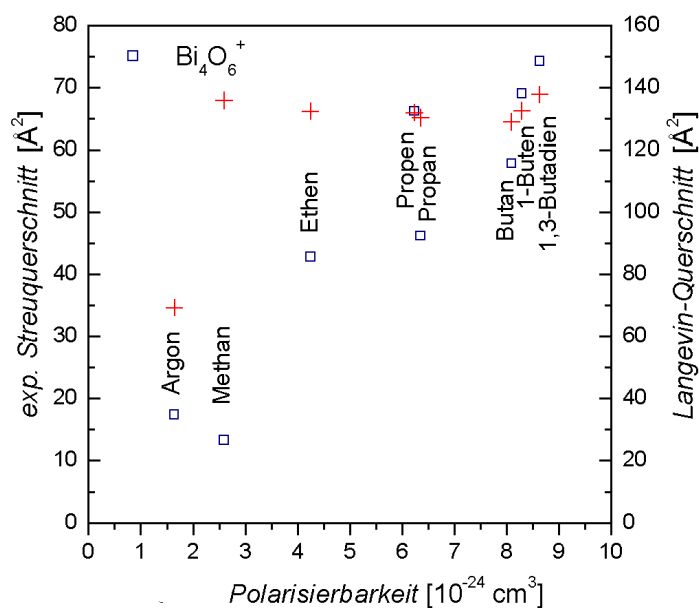


Abbildung 32: Langevin-Querschnitte (+, rechte Skala) und experimentelle Werte (□, linke Skala) für $v = 700 \text{ m s}^{-1}$.

3.2.3 Abschätzung des Energieübertrages beim Stoß nach der „Impulsive Collision Transfer“-Theorie

Die Höhe der beim Cluster-Molekül-Stoß in die inneren Freiheitsgrade des Clusters übertragenen Energie ist entscheidend für die durch den Stoß ausgelösten Prozesse. Ist der Übertrag effektiv und die innere Energie des Clusters nach dem Stoß sehr hoch, kann der Cluster fragmentieren. Der Zuwachs der inneren Energie ließe sich durch Messung der kinetischen Energie der stoßenden Teilchen vor und nach dem Zusammenprall ermitteln, doch wäre der experimentelle Aufwand dafür sehr hoch. Ein einfaches Modell für die Abschätzung der Zunahme der inneren Energie liefert die „Impulsive Collision Transfer“-Theorie (ICT-T.). Diese wurde ursprünglich für größere organische Moleküle entwickelt [122,123], ist aber bereits auch für die Beschreibung des Energietransfers bei Cluster-Edelgasstößen angewandt worden [124,125]. Im Rahmen dieses Modells werden nur Stöße zwischen Cluster und atomaren Gasen behandelt. Die mittels der ICT-Theorie abgeleiteten Werte können aber als grobe Abschätzung für die Energieüberträge bei Stößen mit molekularen Gasen dienen.

Die Grundidee der ICT-Theorie ist, den Vorgang auf den Stoß zwischen dem atomaren Stoßgas und einem einzelnen Atom des Clusters zu reduzieren. Die einzelnen Phasen dieses Stoßvorganges sind in Abbildung 33 dargestellt und werden nachfolgend erläutert.

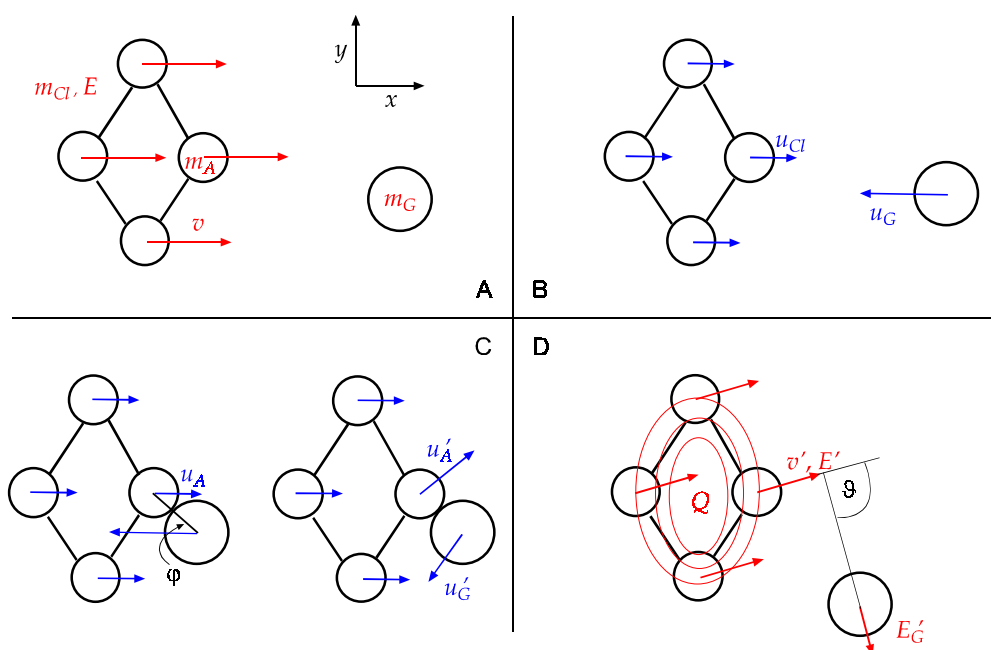


Abbildung 33: Energie- und Impulsübertrag beim Stoß eines Clusters mit einem Atom. **A** Impulse der Atome im Laborsystem. **B** Impulse im Schwerpunktsystem. **C** Impuls- und Energieübertrag auf ein einzelnes Atom des Clusters beim Stoßvorgang. **D** Impulse nach dem Stoß im Laborsystem, die innere Energie des Clusters hat zugenommen.

A Ein Cluster mit der Masse m_{Cl} bewegt sich entlang der x -Achse des Laborkoordinatensystems, das Atom des Stoßgases ist in Ruhe. Der Cluster hat die kinetische Energie

$$E = \frac{1}{2} m_{Cl} v^2$$

und den Impuls

$$p = m_{Cl} v .$$

B Zur Beschreibung des Stoßes wird zum Schwerpunktsystem übergegangen. Die Geschwindigkeiten von Cluster und Gasatom im Schwerpunktsystem sind dann

$$u_{Cl} = \frac{m_G}{m_{Cl} + m_G} v \quad \text{und} \quad u_G = -\frac{m_{Cl}}{m_{Cl} + m_G} v .$$

C Das Gasatom stößt mit einem Clusteratom unter dem Stoßwinkel φ , dabei erfolgt der Impulsübertrag auf dieses eine Atom des Clusters unter den Randbedingungen der Erhaltung von Impuls, Energie und Drehimpuls. Betrachtet man für das Gesamtsystem (in den Laborkoordinaten) die Bilanzen von Impuls und Energie, ergibt sich ein Verlust an kinetischer Energie, der in innere Energie Q des Clusters umgewandelt wurde:

$$Q = E - E'_{Cl} - E'_G .$$

D Nach dem Stoß bewegen sich die Teilchen unter dem Streuwinkel ϑ . Dann beträgt die vom Cluster aufgenommene Energie

$$Q = \frac{(\mu - \cos^2 \vartheta) \pm \sqrt{(\mu - \cos^2 \vartheta)^2 - \mu(\mu - \mu \cos^2 \vartheta)}}{\mu \varepsilon} E$$

und der Verlust an kinetischer Energie

$$\Delta E = E - E'_{Cl} = 2 \frac{(\mu - \cos^2 \vartheta) \pm \sqrt{(\mu - \cos^2 \vartheta)^2 - \mu(\mu - \mu \cos^2 \vartheta)}}{\mu} E$$

mit den Parametern

$$\mu = \frac{1}{1 - \frac{m_a - m_g}{m_{Cl}(m_a + m_g)}} \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{(m_a + m_g)(m_{Cl} - m_a)}{2m_g m_{Cl}} .$$

Die Verteilung der Werte der vom Cluster aufgenommenen Energie Q als Funktion des Streuwinkels liefert für den mittleren Wert von Q :

$$\bar{Q} = \frac{1}{2} Q_{\max},$$

wobei der maximale Zuwachs der inneren Energie Q_{\max} beträgt.

$$Q_{\max} = 4 \frac{m_a m_g}{(m_a + m_g)^2} \frac{m_g}{m_{Cl}} \frac{m_{Cl} - m_a}{m_{Cl}} E$$

Für Oxidcluster mit einem Bismut/Sauerstoff-Verhältnis von 2/3 ist der Bruchteil der im Mittel in die inneren Freiheitsgrade des Clusters übertragenen kinetischen Energie im linken Diagramm der Abbildung 34 dargestellt. Als atomarer Stoßpartner dient Argon, welches auch bei der Messung der Streuquerschnitte als inreaktives Referenzgas genutzt wurde. Der Übertrag ist für kleinere Cluster und Sauerstoff als gestoßenes Teilchen effektiver als für größere Cluster bzw. Bi. Da aber die kinetische Energie der Cluster mit der Masse zunimmt - die Geschwindigkeit sei näherungsweise konstant -, erreicht der Absolutwert des Energiezuwachses einen Sättigungswert (rechtes Teilbild). In 2.2.2 wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Cluster im Molekularstrahl typischerweise $600\text{-}1000 \text{ m s}^{-1}$ beträgt. Die bei einem Stoß übertragene Energie ist selbst bei 1000 m s^{-1} deutlich kleiner als $0,2 \text{ eV}$. Um eine Fragmentation der kovalent gebundenen molekulartigen Oxidcluster auszulösen, sind dagegen erheblich höhere Energiebeträge erforderlich. Auf die Ausnahme $\text{Bi}_6\text{O}_{11}^+$ wurde am Schluß von Abschnitt 3.2.1 eingegangen.

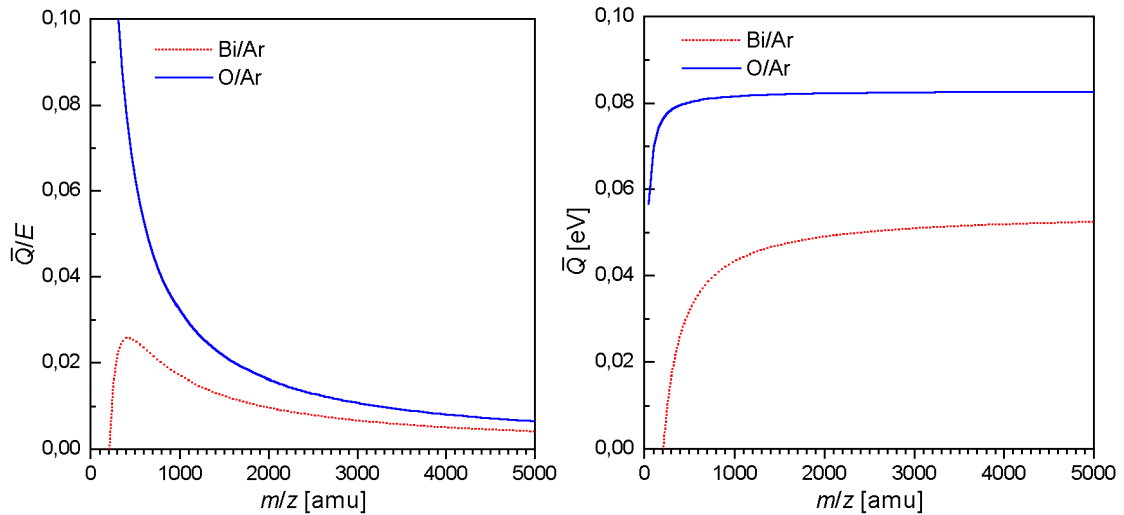


Abbildung 34: Zuwachs der inneren Energie des Clusters in Abhängigkeit von gestoßenem Clusteratom (Bi oder O) und Cluster-Masse für die Zusammensetzung $\text{Bi}/\text{O}=2/3$. Links: Relative mittlere Zunahme der inneren Energie bezogen auf die kinetische Energie, Rechts: Mittlere Zunahme der inneren Energie für Cluster der Geschwindigkeit 700 m/s .

3.3 Reaktionen von Bi_xO_y^+ mit Kohlenwasserstoffen im Fließreaktor

3.3.1 Analyse der Produktverteilung

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß die Wechselwirkungsquerschnitte von Oxiden der Zusammensetzung $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ ($n = 2$ und 3) für die Streuung an Alkenen um etwa 20 % erhöht sind gegenüber den Querschnitten von Oxidclustern mit höherem oder geringerem Sauerstoffgehalt und als wahrscheinliche Ursache für die Erhöhung der Querschnitte eine Reaktion zwischen Cluster und Alken identifiziert. Nachfolgend werden die Produkte solcher Reaktionen von Bismutoxidclustern mit Alkenen vorgestellt. Diese Umsetzungen erfolgen in einem an die Clusterquelle angeschlossenen Fließreaktor. Durch Variation des Partialdruckes des Reaktionsgases kann die schrittweise Abnahme der Intensitäten der reagierenden Cluster und die Bildung der Reaktionsprodukte verfolgt werden. Auf die Reaktionen mit Alkanen wird hier nicht eingegangen. Diese zeigen nur sehr gering ausgeprägte Bildung von Addukten, die wahrscheinlich einfache Ion-Molekül-Komplexe darstellen.

Die Zusammensetzung von Reaktionsprodukten der Bismutoxidcluster und Alkenen, die unter den Hochdruckbedingungen im Fließreaktor (s. Abbildung 4, S. 14) gebildet werden, ist aus Produktmassenspektren (Abbildung 35 bis Abbildung 37) abgeleitet worden. Der Partialdruck des Alkens beträgt typischerweise zwischen 0 und 1 mbar. Die in diesem Abschnitt dargestellten Produktverteilungen wurden durch Reaktionsgaszugabe am Einlaß 2, also 42 mm vor der Düse des Reaktionskanals erhalten, die Temperatur des Kanals betrug ca. 25 °C. Voraussetzung für die Untersuchungen von Reaktionen der Cluster ist, daß die Clusterbildung am Ort der Zugabe des Reaktionsgases abgeschlossen ist. Daß diese Bedingung erfüllt wird, konnte durch eine Variation der Länge des Reaktionskanals gezeigt werden: Die nachfolgend beschriebenen Produktverteilungen wurden durch Zugabe des Reaktionsgases 63 mm hinter dem Fokus der Laserverdampfung erhalten (Einlaß 2). Wird die Reaktionsstrecke dadurch erhöht, daß das Gas bereits 28 mm hinter der Verdampfungsstelle (Einlaß 1) zugemischt wird, so nimmt die Gesamtintensität der Cluster und der Produkte ab, deren Intensitätsverhältnisse bleiben aber konstant (für den Fall hoher Reaktionsgasdrücke über 3 mbar, d. h. für eingestelltes Gleichgewicht). Dieses läßt den Schluß zu, daß die Cluster bereits 28 mm hinter der Verdampfungszone durch Stöße mit dem Trägergas auf die Temperatur der Quelle thermalisiert sind.

Nachfolgend werden entsprechend den Ergebnissen der Streuuntersuchungen die Reaktions-Massenspektren der Oxide mit 3 bzw. 4 Bismutatomen bei Reaktion mit Ethen (Abbildung 35) und Propen (Abbildung 36) sowie mit 5 bzw. 6 Bismutatomen bei Reaktion mit Ethen (Abbildung 37) diskutiert. Die Verteilungen der Reaktionsprodukte $\text{Bi}_x\text{O}_y(\text{Alken})_z^+$ sind stark abhängig von der Größe und Zusammensetzung des Clusters.

Unterschiede im Reaktionsverhalten von Ethen und Propen, abgesehen von Einflüssen der bereits diskutierten Streuquerschnitte, konnten nicht festgestellt werden.

Für die Oxide der Gruppe Bi_3O_y^+ werden Addukte mit einem oder mehreren Alken-Molekülen nachgewiesen. Die sich von Bi_3O_4^+ ableitenden Anlagerungsprodukte erscheinen am intensivsten. Hier spiegelt sich die besonders hohe Ausgangsintensität des „magischen“ Bi_3O_4^+ wider. Da die Summe der Intensitäten aller dieser Kationen $\text{Bi}_3\text{O}_4(\text{Alken})_z^+$ ($0 \leq z \leq 3$) bei steigendem Alkenpartialdruck nahezu konstant bleibt, kann als Bildungsmechanismus die sukzessive Anlagerung der Alkenmoleküle an Bi_3O_4^+ angenommen werden. Alle Peaks (bis auf das Wasseraddukt $\text{Bi}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})^+$) können durch Zusammensetzungen der Form $\text{Bi}_3\text{O}_y(\text{Alken})_z^+$ beschrieben werden, es gibt keine Hinweise auf C-C-Spaltungsprodukte. Das Ansteigen der Intensitäten der Cluster Bi_3O^+ und Bi_3O_2^+ bei Zunahme des Alkenpartialdruckes könnte durch Fragmentation größerer Cluster hervorgerufen sein.

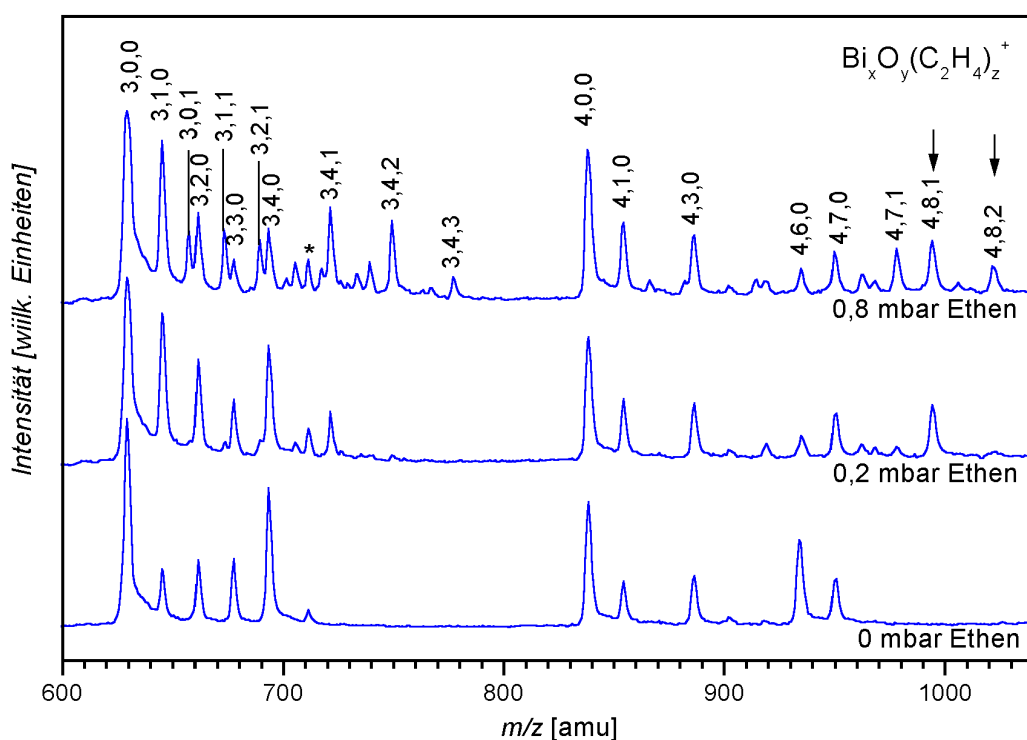


Abbildung 35: Häufigkeitsverteilung von Bismutclustern, Bismutoxiden und Reaktionsprodukten bei der Reaktion mit Ethen im Fließreaktor. Die Zusammensetzung $\text{Bi}_x\text{O}_y(\text{Alken})_z^+$ ist in der Form x,y,z angegeben ($x = 3, 4$). Die Signale, die sich vom Bi_4O_6^+ durch Anlagerung von Alken und Sauerstoff ableiten, sind mit einem Pfeil gekennzeichnet. Mit * ist das wasserhaltige Addukt $\text{Bi}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})^+$ markiert.

Die Produktverteilung in der Region Bi_4O_y^+ wird durch Signale dominiert, die keine Analoga in der Bi_3O_y^+ Region aufweisen. Bei niedrigem Ethenpartialdruck (0,2 mbar) hat das Signal von Bi_4O_6^+ bereits stark abgenommen, und ein Peak erscheint im Massenspektrum, dem die Zusammensetzung $\text{Bi}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ zugeordnet werden kann. Bei weiterer Ethenzugabe werden Signale entsprechend den Zusammensetzungen $\text{Bi}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ und $\text{Bi}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ beobachtet. Die Summe der Intensitäten dieser vier letztgenannten Kationen bleibt auch bei steigendem Alkenpartialdruck fast gleich. Daraus ist zu schließen, daß die Kationen $\text{Bi}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ und $\text{Bi}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ durch aufeinanderfolgende Addition von Ethen und molekularem Sauerstoff aus dem Trägergas an Bi_4O_6^+ gebildet werden. Das Kation $\text{Bi}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ könnte durch Fragmentation aus $\text{Bi}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ entstehen, wobei formal ein Oxidationsprodukt $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ abgespalten wird. Die Bildung von $\text{Bi}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ durch direkte Anlagerung von Ethen an Bi_4O_7^+ ist allenfalls ein Nebenreaktionskanal, da die Intensität von Bi_4O_7^+ nicht nennenswert abnimmt. Wird statt Ethen Propen als Reaktionsgas verwendet, werden die analog zusammengesetzten Addukte beobachtet. Die Intensitäten der Propen-Addukte und der Folgeprodukte sind bei vergleichbarem Alken-Partialdruck jedoch höher als für Ethen. Die - verglichen mit Ethen - höhere Reaktivität von Propen spiegelt die größeren Wechselwirkungsquerschnitte für die Systeme $\text{Bi}_x\text{O}_y^+/\text{Propen}$ wider, die bereits in 3.2.1 diskutiert wurden.

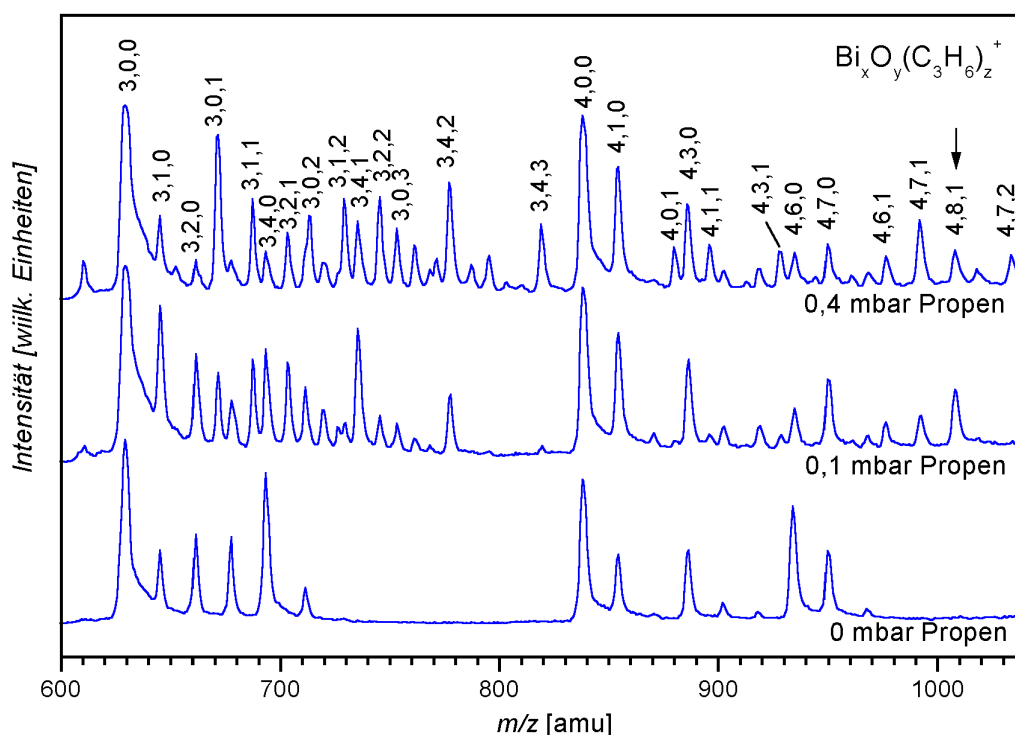


Abbildung 36: Änderung der Clusterverteilung bei Reaktion mit Propen im Fließreaktor. Die Zusammensetzung $\text{Bi}_x\text{O}_y(\text{Alken})_z^+$ ist wieder in der Form x,y,z angegeben ($x = 3, 4$) und das Signal, das sich vom Bi_4O_6^+ durch Anlagerung von Alken und Sauerstoff ableitet, ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

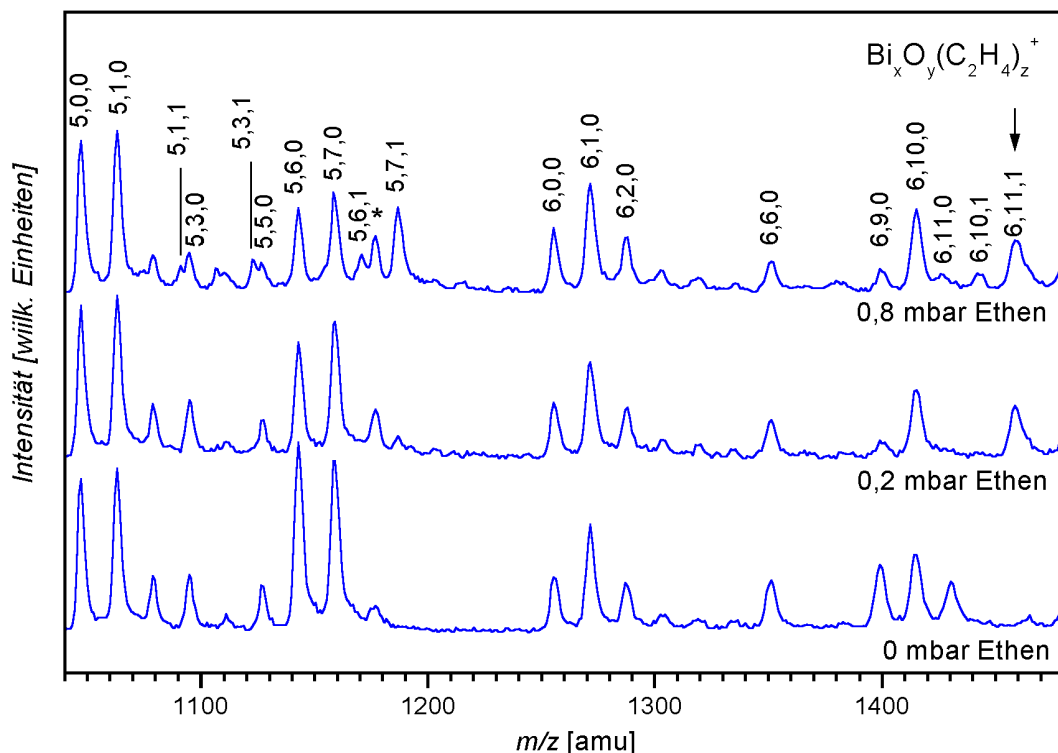


Abbildung 37: Produkt- und Eduktverteilungen für die Reaktion der Bismutoxid-Clusterkationen mit Ethen im Bereich von Bi_5O_y^+ und Bi_6O_y^+ . Ähnlich wie Bi_4O_6^+ lagert auch Bi_6O_9^+ Ethen und molekularen Sauerstoff an (siehe Pfeil). Es wird auch das mit Bi_6O_9^+ im Gleichgewicht liegende $\text{Bi}_6\text{O}_{11}^+$ beobachtet. Das mit dem Sternchen (*) markierte anwachsende Signal ist ein Wasseraddukt $\text{Bi}_5\text{O}_6\text{H}_2\text{O}^+$.

Für Oxide der Zusammensetzung Bi_5O_y^+ wird ein ähnliches Reaktionsverhalten wie für Bi_3O_y^+ festgestellt: Es erfolgt ausschließlich Anlagerung von Ethen an das Bismutoxid-Kation. Besonders dominant ist die Bildung des Adduktes $\text{Bi}_5\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_4)^+$, ausgehend von dem magischen Kation $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_2\text{BiO}^+$. Allerdings nimmt die Intensität der Oxide in stärkerem Maße ab, als die der Ethen-Addukte zunimmt. Dieses könnte auf eine Fragmentation der Oxide, induziert durch die Alkene, hinweisen. Die „Neutralisation“ der Oxide durch Abspaltung eines kationischen organischen Fragmentes aus einem intermediären Addukt ist auszuschließen, da keine rein organischen Kationen nachgewiesen werden.

In der Region Bi_6O_y^+ erweisen sich nur Bi_6O_9^+ bzw. $\text{Bi}_6\text{O}_{11}^+$ als reaktiv gegenüber Ethen. Als einzige Reaktionsprodukte werden $\text{Bi}_6\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ und $\text{Bi}_6\text{O}_{10}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ festgestellt. Die Bismutoxid-Clusterkationen Bi_6O_9^+ bzw. $\text{Bi}_6\text{O}_{11}^+$ sind, wie schon gezeigt, über ein Gleichgewicht miteinander verknüpft. Es ist daher hier nicht festzustellen, ob das Ethen-Addukt primär aus Bi_6O_9^+ durch Anlagerung von Ethen und O_2 oder ausgehend von $\text{Bi}_6\text{O}_{11}^+$ gebildet wird.

Allgemein wird festgestellt, daß die untersuchten Bismutoxidcluster mit Alkenen unter Bildung von Addukten reagieren. Wie bereits bei den Streuuntersuchungen festgestellt, unterscheiden sich dabei die Oxide mit der Zusammensetzung $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ ($n = 2$ und 3) wesentlich von allen anderen untersuchten in ihrem Reaktionsverhalten. Diese Oxide erweisen sich als besonders reaktiv, und es werden Reaktionsprodukte gebildet, deren Zusammensetzung nur durch Anlagerung von Alken und molekularem Sauerstoff an den Oxidcluster erfolgen kann. Diese Besonderheiten werden bei der Betrachtung der relativen Reaktivitäten im folgenden Abschnitt deutlich.

3.3.2 Relative Reaktivitäten von Bi_3O_4^+ , Bi_4O_6^+ sowie Bi_6O_9^+

Der Verlauf der Intensitäten der Oxidkationen Bi_3O_4^+ , Bi_4O_y^+ ($y = 6$ und 7) sowie Bi_6O_y^+ ($y = 9, 10$ und 11) und der Hauptreaktionsprodukte bei Zugabe von bis zu $0,5$ sccm Ethen (Partialdruck entsprechend $0,04$ mbar sccm $^{-1}$) im Fließreaktor ist in Abbildung 38 dargestellt. Die Intensitäten von Bi_3O_4^+ , Bi_4O_7^+ , $\text{Bi}_6\text{O}_{10}^+$ nehmen fast nicht ab, wogegen der Abfall der Intensitäten von Bi_4O_6^+ , Bi_6O_9^+ und $\text{Bi}_6\text{O}_{11}^+$ deren hohe Reaktivität gegenüber Ethen anzeigen. Die Signale für die Hauptreaktionsprodukte $\text{Bi}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ und $\text{Bi}_6\text{O}_{11}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ nehmen in gleichem Maße zu wie die der Edukte (bzw. die Summe der Edukte für Bi_6O_y^+) abnehmen.

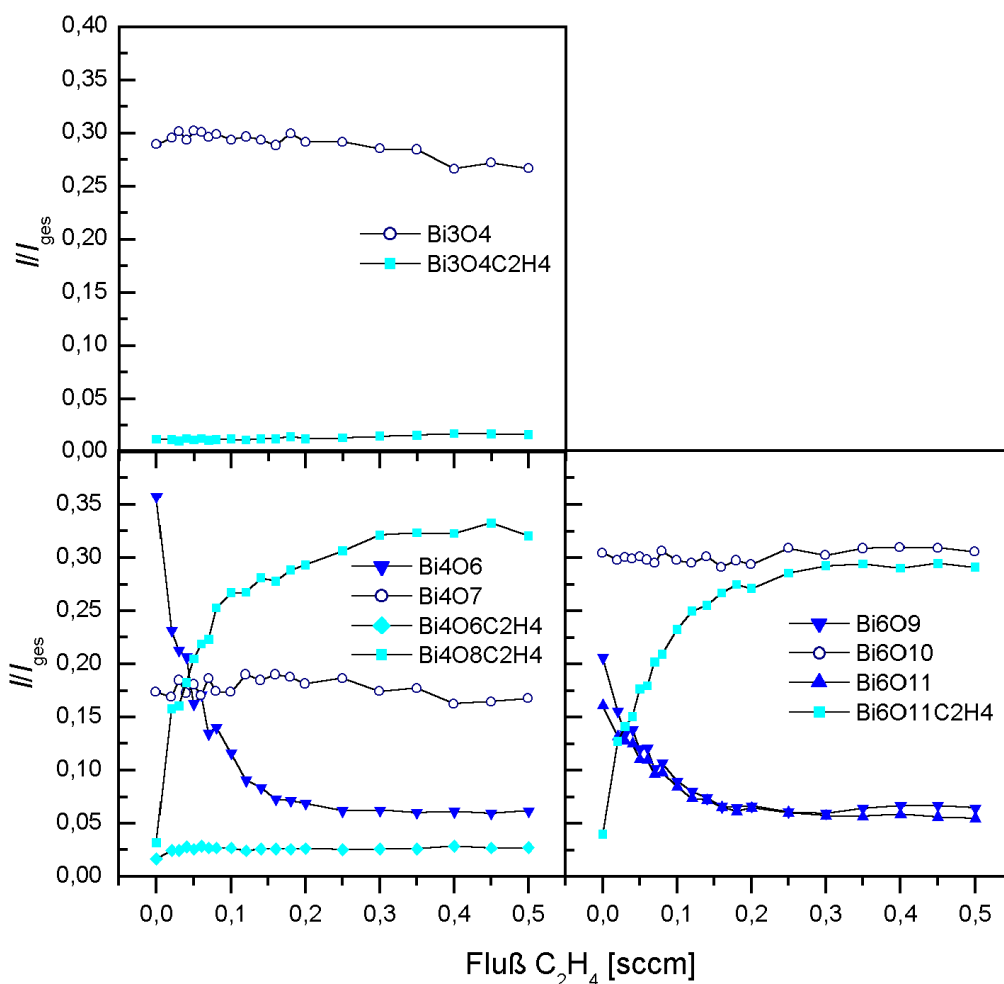


Abbildung 38: Relative Intensitäten der Ionensignale in den Bereichen Bi_3O_y^+ , Bi_4O_y^+ , und Bi_6O_y^+ in Abhängigkeit vom Ethen-Fluß. Dargestellt sind die Peakflächen, normiert auf die Summe aller Peakflächen eines Bereiches für ausgewählte Signale. Hohe Reaktivität zeigen Bi_4O_6^+ , Bi_6O_9^+ sowie $\text{Bi}_6\text{O}_{11}^+$. (Ethen-Zugabe bei Einlaß 2, 20°C)

Die Quantifizierung der Reaktivitäten erfolgt über die aus einem Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung abgeleitete „Abschwächungskonstante“ k' . Für die bimolekulare Reaktion der Bismutoxid-Kationen mit Alken lautet das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[\text{BiO}^+]}{dt} = -k[\text{BiO}^+][\text{Alken}].$$

Durch die experimentelle Bedingung $[\text{Alken}] \gg [\text{BiO}^+]$ vereinfacht sich dieses Zeitgesetz zu einem pseudo-erster Ordnung. Der Abfall der Eduktintensitäten wird durch

$$[\text{BiO}^+] = [\text{BiO}^+]_0 e^{-k' t[\text{Alken}]}$$

beschrieben. Bei gegebener Temperatur und konstantem Trägergasfluß hängt die Reaktionszeit t nur von der Länge des Reaktionsweges ab. Diese ist durch den Ort der Reaktandzugabe im Fließreaktor festgelegt. Die „Abschwächungskonstante“ sei hier als

$$k' = k \cdot t$$

definiert. Abbildung 39 zeigt den Verlauf der Intensität von Bi_4O_6^+ bei Zugabe von Ethen an Einlaß 1 des Reaktionskanals entsprechend einer relativen Reaktionszeit $t_{\text{rel}} = 0,73$ und an Einlaß 2, wobei sich $t_{\text{rel}} = 0,4$ ergibt (s. Tabelle 2, S. 15). In Tabelle 7 ist gezeigt, daß das Verhältnis aus Abschwächungskonstante und relativer Reaktionszeit konstant ist. Daraus ist zu schließen, daß der Verbrauch von Bi_4O_6^+ tatsächlich kinetisch kontrolliert ist.

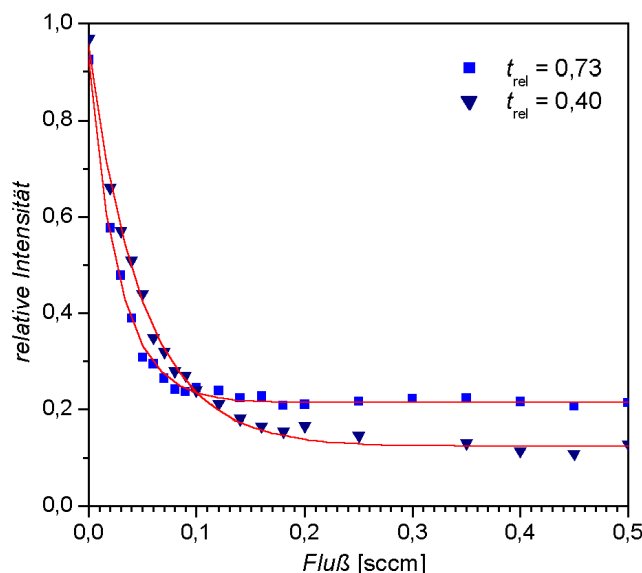


Abbildung 39: Abnahme des Signals von Bi_4O_6^+ durch Reaktion mit Ethen bei verschiedenen Reaktionswegen von 77 mm (Einlaß 1) und 42 mm (Einlaß 2). Die durchgezogenen Kurven entsprechen dem Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung. Dargestellt ist die Peakfläche normiert auf die Summe der Peakflächen von Bi_4O_6^+ und $\text{Bi}_4\text{O}_8\text{C}_2\text{H}_4^+$. (Trägergas: 14,4 mbar 10 % O_2 in He, 23 °C)

Tabelle 7: Aus Abbildung 39 bestimmte Abschwächungskonstanten. Das Verhältnis von k' und der relativen Reaktionszeit t_{rel} ist konstant.

t_{rel}	$k' [\text{sccm}^{-1}]$	$k = k' / t_{\text{rel}} [\text{sccm}^{-1}]$
0,73	$35,6 \pm 0,8$	$48,8 \pm 1,1$
0,4	$20,1 \pm 0,5$	$50,3 \pm 1,3$

Abschließend sollen aus den vorliegenden Daten die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der Bismutoxidcluster mit Ethen und Sauerstoff abgeschätzt und deren Temperaturabhängigkeit diskutiert werden. Für den Partialdruck des Alkens ergibt sich aus Messungen des Totaldrucks in Abhängigkeit des Alkenflusses \dot{V}

$$P_{\text{Ethen}} \approx 4 \text{ Pa} \cdot \dot{V} \text{ sccm}^{-1}.$$

Die Alkenkonzentration ist dann

$$c_{\text{Ethen}} = \frac{n_{\text{Ethen}}}{v} = \frac{P_{\text{Ethen}}}{RT} = \frac{4,8 \cdot 10^{-7}}{T \text{ K}^{-1}} \text{ mol cm}^{-3} \cdot \dot{V} \text{ sccm}^{-1},$$

und die Geschwindigkeitskonstanten (in $\text{mol}^{-1}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$) ergeben sich nach

$$k = \frac{k' \cdot T \text{ K}^{-1}}{t \text{ sccm}^{-1}} 2,1 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^3.$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k sind für Bi_3O_4^+ , Bi_4O_6^+ sowie Bi_6O_9^+ und verschiedene Temperaturen in Tabelle 8 aufgeführt und in Abbildung 40 graphisch dargestellt, wobei als Reaktionszeit t 200 μs angenommen wurde. Diese Daten zeigen, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Bi_3O_4^+ mit Ethen etwa 100mal kleiner als die der radikalischen Oxidclusterkationen Bi_4O_6^+ und Bi_6O_9^+ ist, und nur eine geringe Temperaturabhängigkeit besteht.

Tabelle 8: Geschwindigkeitskonstante k (in $10^{12} \text{ mol}^{-1}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$) für die Reaktion der Oxidcluster mit Ethen. (10 % Sauerstoff im Trägergas; $P_{\text{ges}} = 14,5 \text{ mbar}$. Gaszugabe bei Einlaß 2 (s. Abbildung 4))

$T \text{ K}^{-1}$	$k(\text{Bi}_3\text{O}_4^+)$	$k(\text{Bi}_4\text{O}_6^+)$	$k(\text{Bi}_6\text{O}_9^+)$
287	$0,96 \pm 0,09$	$62,7 \pm 5,1$	$44,9 \pm 5,4$
293	$0,65 \pm 0,09$	$56,3 \pm 3,4$	$52,6 \pm 3,4$
296	-	$61,2 \pm 3,2$	$44,8 \pm 5,9$
306	$0,74 \pm 0,06$	$45,3 \pm 1,3$	$40,5 \pm 1,3$
315	$0,73 \pm 0,17$	$50,6 \pm 2,6$	$38,7 \pm 2,0$

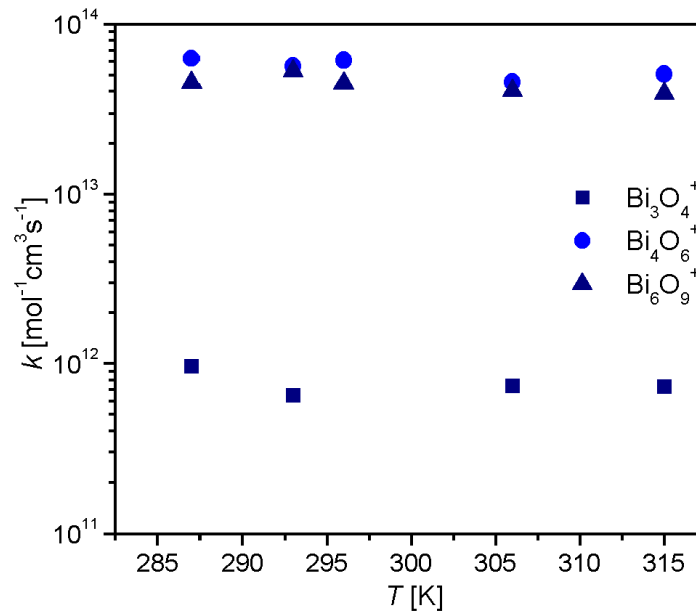


Abbildung 40: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Bi_3O_4^+ , Bi_4O_6^+ und Bi_6O_9^+ mit Ethen.

Existiert für die Verbrauchsreaktion des Bismutoxides eine Reaktionsbarriere E_A , so wird ein Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten entsprechend dem Arrhenius-Gesetz

$$k = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

erwartet, d. h., k sollte mit der Temperatur zunehmen. Hingegen wird für k eine fallende Tendenz beobachtet. Da die Strömungsgeschwindigkeit im Fließreaktor bei konstantem Trägergasdruck mit der Temperatur zunimmt - also die Reaktionszeit abnimmt - kann aufgrund

$$k' = k \cdot t$$

eine eventuell mögliche Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten k durch die fallende Reaktionszeit t kompensiert werden. Experimentell zugänglich ist nur k' .

3.4 Die sequentielle Reaktion von Bi_4O_6^+ mit Ethen und molekularem Sauerstoff

3.4.1 Vorschlag eines Mechanismus

In den Abschnitten 3.2 und 3.3 wurde anhand des Verhaltens der Streuquerschnitte und der Produktbildung im Fließreaktor gezeigt, daß sich die Kationen der Zusammensetzung $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_n^+$ durch hohe Reaktivitäten gegenüber Alkenen auszeichnen. Zudem wurde für Bi_4O_6^+ und Bi_6O_9^+ eine sequentielle Reaktion mit Ethen sowie dem im Trägergas vorhandenen molekularem Sauerstoff nachgewiesen. Für das Oxidkation Bi_4O_6^+ werden nachfolgend mechanistische Vorstellungen für den Ablauf dieser Reaktion entwickelt. Nur in diesem Fall konnte der über mehrere Stufen erfolgende Reaktionsverlauf massenspektrometrisch beobachtet werden.

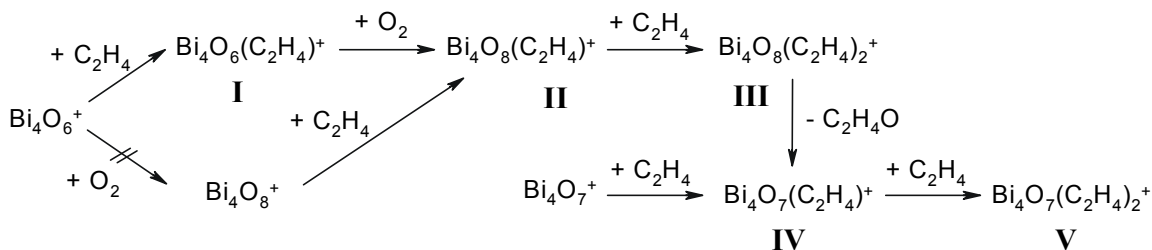
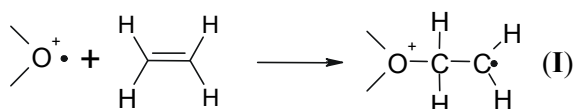


Abbildung 41: Schema der experimentell bestimmten Reaktionsfolge für die sequentielle Anlagerung von Ethen und O_2 an Bi_4O_6^+ .

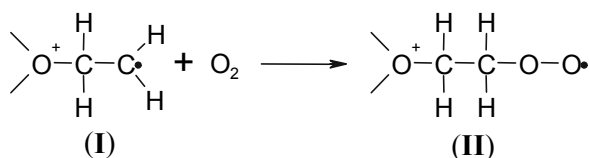
Der vorgeschlagene Reaktionsweg ist in Abbildung 41 schematisch dargestellt. Die Addition von Ethen an Bi_4O_6^+ führt zur Bildung des reaktiven Intermediates $\text{Bi}_4\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ (**I**), welches bereitwillig mit molekularem Sauerstoff zu $\text{Bi}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ (**II**) reagiert. Eine denkbare alternative Reihenfolge wäre die Sauerstoffanlagerung unter Bildung von Bi_4O_8^+ im ersten Schritt. Diese Zwischenstufe wird jedoch massenspektroskopisch nicht beobachtet und auch theoretische Rechnungen legen dessen Instabilität nahe. Streuuntersuchungen an O_2 ergaben ebenfalls keine besondere Wechselwirkung zwischen Bi_4O_6^+ und molekularem Sauerstoff, was sich in einem erhöhten Streuquerschnitt niedergeschlagen hätte. Aus diesem Grund ist anzunehmen, daß tatsächlich die Vereinigung von Bi_4O_6^+ und Ethen der erste Schritt und die Anlagerung von O_2 der zweite Schritt bei der Bildung von $\text{Bi}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ (**II**) sind. Durch Anlagerung eines weiteren Ethen-Moleküls an **II** wird $\text{Bi}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ (**III**) gebildet. $\text{Bi}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ (**IV**) kann nach Fragmentation von **III** unter Abspaltung eines Ethen-Oxidationsproduktes oder durch direkte Addition von Ethen an Bi_4O_7^+ entstehen. Letzteres ist aber allenfalls eine Nebenreaktion, da eine Abnahme der Intensität von Bi_4O_7^+ nicht beobachtet wird (s. Abbildung 38). Eine weitere Anlagerung von Ethen an **IV** ergibt schließlich

$\text{Bi}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ (**V**). Die Einzelschritte, die beginnend bei Bi_4O_6^+ zur Bildung von **V** führen, werden anhand des Reaktionsverhaltens analoger organischer Verbindungen im folgenden behandelt.

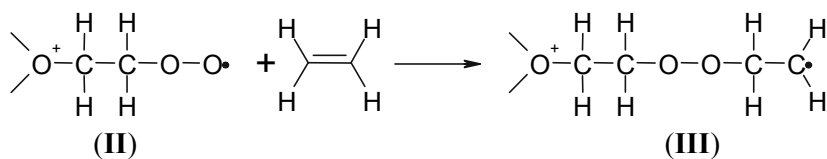
Die Struktur des Radikals Bi_4O_6^+ wurde bereits in 3.1.2 vorgestellt. Das an einem verbrückenden Sauerstoffatom lokalisierte ungepaarte Elektron verursacht die hohe Reaktivität gegenüber dem Alken. Die Anlagerung des Ethens an das O-zentrierte Radikal führt zur Bildung eines Alkylradikals **I**,



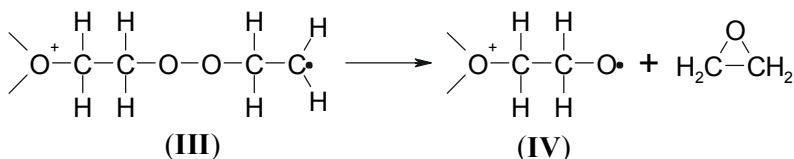
welches nachfolgend mit dem Biradikal O_2 unter Entstehung des Alkylperoxyradikals **II** reagiert.



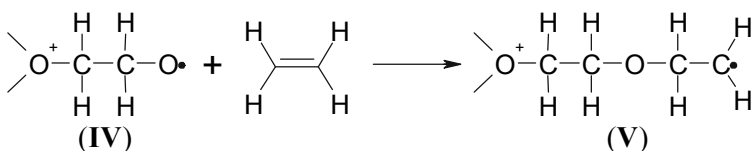
Diese Addition von molekularem Sauerstoff an Alkyl spielt eine wichtige Rolle als Kettenfortpflanzungsschritt bei der radikalischen Autoxidation organischer Verbindungen [126]. Das an das Bismutoxid gebundene Alkylperoxyradikal **II** unterscheidet sich in seinem Reaktionsverhalten offenbar nicht von rein organischen Alkylperoxylen, die gut untersucht wurden [127]. Durch Abstraktion eines H-Atoms z. B. aus einem Alkan wird als Autoxidationsprodukt schließlich ein Hydroperoxid gebildet und das entstehende Alkylradikal bindet wiederum ein weiteres Sauerstoffmolekül. Alternativ kann sich an das Alkylperoxyradikal **II** ein zweites Alkenmolekül addieren:



und das intermediäre Alkylradikal wiederum O_2 anlagern. Ähnliche Reaktionen sind auch bei der Copolymerisation reaktionsfreudiger Alkene in Gegenwart von Sauerstoff in Lösung beobachtet worden, z. B. ergeben Styren, α -Methylstyren oder Methacrylsäuremethylester hauptsächlich 1:1 Copolymere von Sauerstoff und Alken [128]. Für das $\text{Bi}_4\text{O}_6/\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ -System konnte weitere Addition von Sauerstoff und Ethen an das Peroxyalkylradikal **III** experimentell nicht belegt werden. Neben der Kettenbildung ist auch die Spaltung der O-O-Bindung möglich. Die damit verbundene Bildung von Epoxiden wurde für viele Alkene festgestellt [126-130]. Auch die Bildung von **IV** erfolgt wahrscheinlich auf diesem Weg.



Das durch die Spaltung gebildete Alkoxyradikal **IV** kann ebenfalls Ethen anlagern.



Die Bildung einer Verbindung dieser Zusammensetzung wurde bei höheren Ethenpartialdrücken auch beobachtet.

Für die Reaktion von Bi_6O_9^+ mit Ethen konnten als Reaktionsprodukte $\text{Bi}_6\text{O}_{11}\text{C}_2\text{H}_4^+$ und $\text{Bi}_6\text{O}_{10}\text{C}_2\text{H}_4^+$ nachgewiesen werden, die den Reaktionsstufen **II** und **IV** entsprechen könnten. Da in diesem System aber das Sauerstoffaddukt eine bemerkenswerte Stabilität hat, kann nicht zweifelsfrei entschieden werden, ob sich das Ethen an Bi_6O_9^+ oder $\text{Bi}_6\text{O}_{11}^+$ anlagert.

3.4.2 Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen

Nach den DFT-Rechnungen von M. Bienati und V. Bonacic-Koutecký [53,131] ist übereinstimmend mit den hier vorgestellten experimentellen Ergebnissen der Hauptreaktionskanal die Anlagerung des Alkens an den Bismutoxid-Cluster. Bi_3O_4^+ reagiert mit Ethen unter Bildung eines Adduktes mit Bi-CH₂-CH₂-O Brücke, in der die C-C-Bindung keinen π -Charakter mehr hat. Diese Addukte erweisen sich als sehr stabil. Die Bildung des stabilsten Isomers von $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{C}_2\text{H}_4^+$ hat eine Reaktionsenthalpie von -69,1 kJ mol⁻¹ und eine Aktivierungsenthalpie von 15,5 kJ mol⁻¹. Eine Übertragung des Sauerstoffes auf das Alken ist nur bei sauerstoffreicheren Clustern Bi_3O_y^+ ($y=5$ oder 6) möglich, die peroxidische oder ozonartige Gruppierungen enthalten.

Rechnungen zu dem sich durch seine hohe Reaktivität auszeichnenden Bi_4O_6^+ zeigten, daß diese auf dem radikalischen Charakter, bedingt durch das an einem verbrückenden Sauerstoff lokalisierte ungepaarte Elektron, beruht. Die Reaktion mit Ethen in Gegenwart von molekularem Sauerstoff verläuft über die im vorherigen Abschnitt (3.4.1) angegebenen Zwischenstufen. Für diesen Mechanismus wurden von Bienati und Bonacic-Koutecký die Strukturen der beteiligten Species (und Übergangszustände) sowie die Reaktionsenthalpien und Aktivierungsbarrieren bestimmt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 42 wiedergegeben.

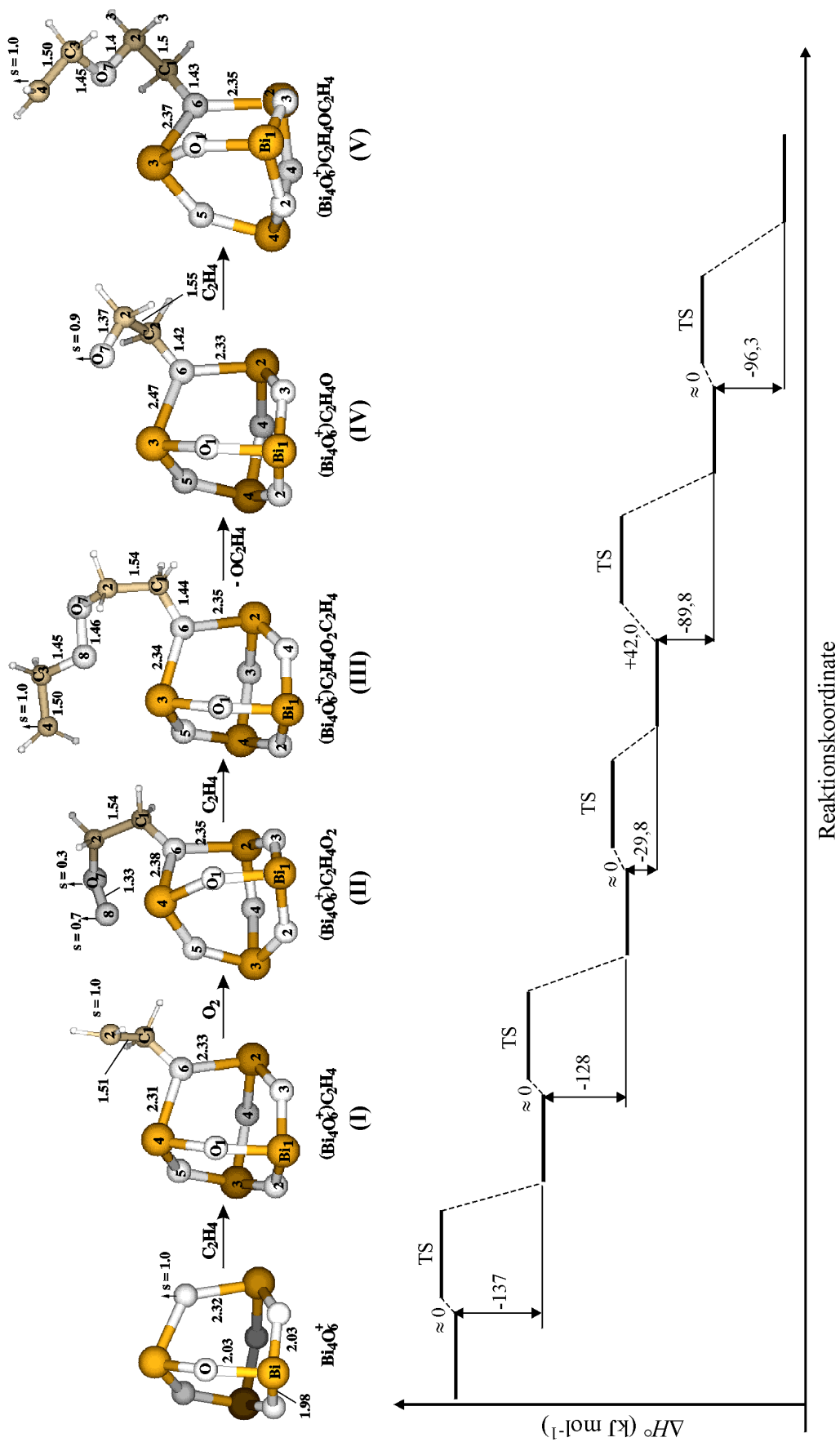


Abbildung 42: (vorhergehende Seite) Strukturen und Energetik der Kettenbildung an Bi_4O_6^+ durch sequentielle Anlagerung von C_2H_4 und O_2 und Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (Oxiran). [Nach 53]

Die gesamte experimentell belegte Reaktionsfolge ausgehend von Bi_4O_6^+ bis zu $\text{Bi}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ (**V**) ist exotherm mit einer Gesamtreaktionsenthalpie von -480 kJ mol^{-1} . Die Kettenwachstumsschritte, d. h. Anlagerung von Ethen oder Sauerstoff, verlaufen ohne Aktivierungsbarriere. Die fehlende Barriere erklärt gut die hohe Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von $\text{Bi}_4\text{O}_8\text{C}_2\text{H}_4^+$ (**II**). Diese ist fast 100 mal so hoch wie die Umsatzgeschwindigkeit von Bi_3O_4^+ . Lediglich der Fragmentationsschritt, bei dem die Bildung von Oxiran $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ angenommen wurde, verläuft mit einer Aktivierungsbarriere von 42 kJ mol^{-1} .

Bienati und Bonacic-Koutecký diskutieren die Möglichkeiten, ausgehend von $\text{Bi}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ den Reaktionszyklus zu schließen und so einen „katalytischen“ Zyklus zu konstruieren. Die Rückbildung von Bi_4O_6^+ erweist sich jedoch als thermodynamisch ungünstig. Nur über die Bildung von $\text{Bi}_4\text{O}_8\text{C}_2\text{H}_4^+$ (**II**) durch Substitution der O- C_2H_4 -Gruppe in **V** durch O_2 wäre ein Schluß des Zyklus aus thermodynamischer Sicht denkbar ($\Delta H^\circ = +8,4 \text{ kJ mol}^{-1}$), doch für diesen Schritt erwartet man eine hohe Aktivierungsbarriere. Aus den Experimenten ergeben sich keine Hinweise für den Ablauf solcher Reaktionen. Als weitere und wahrscheinlichere Reaktionsmöglichkeit für $\text{Bi}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$ (**V**) wird eine Fortsetzung des Kettenwachstums vorgeschlagen, wobei schließlich ein Polyether gebildet werden könnte. Für diese „Oligomere“ wären im Massenspektrum nur geringe Signalintensitäten zu erwarten und diese zusätzlich durch die Signale der Bi_5O_y^+ -Cluster überlagert. Daher konnte auch dieser Reaktionsweg experimentell nicht verifiziert werden. Dagegen stimmen für den Beginn der Reaktionsfolge theoretische Vorhersagen und experimentelle Ergebnisse hervorragend überein.

4 Schlußbemerkungen und Ausblick

In der Gasphase vorliegende Cluster sind geeignete Modellsysteme, um Einzelschritte der komplexen Reaktionsmechanismen heterogener Katalysen zu studieren. Zur Bestimmung der Reaktivitäten der Cluster erweist sich die Kombination der zwei Methoden: 1. Messung von Wechselwirkungsquerschnitten und 2. Umsatz in einem Fließreaktor als besonders geeignetes Verfahren. Anomalien im Verlauf der Wechselwirkungsquerschnitte erlauben es, aus dem im Molekularstrahl vorliegenden Cluster-Ensemble eine Auswahl zu treffen und nachfolgend gezielt einzelne Cluster mit der Fließreaktortechnik detaillierter zu charakterisieren. Aus der Analyse der Produktverteilungen unter Variation der Konzentration des Reaktionspartners können wertvolle qualitative und quantitative Hinweise auf den Mechanismus der Reaktion abgeleitet werden.

Für die Entwicklung von mechanistischen Vorstellungen aus den massenspektrometrischen Reaktivitätsdaten sind theoretische Vorhersagen von Strukturen der Zwischen- und Folgeprodukte sowie der Energetik der Reaktionen, die zu ihrer Bildung führen, erforderlich.

Die untersuchten Systeme von Bismutoxid-Clusterkationen und Alkenen zeigen als Hauptreaktionskanal die Adduktbildung. Hinweise für die Übertragung von Sauerstoff aus dem Clustergerüst auf den Kohlenwasserstoff konnten nicht erbracht werden. Dagegen wurde ein Mechanismus für die Aktivierung von molekularem Sauerstoff und dessen Übertragung auf das Alken an einem radikalischen Bismutoxid-Clusterkation gefunden. Die festgestellte Reaktionsfolge ähnelt der bekannten Autoxidation von Alkenen.

Für weitergehende Aussagen zur Größenabhängigkeit der Clusterreaktivität ist das Studium der Reaktionen größerer Cluster unerlässlich, was mit einem hochauflösenden Reflektron-Massenspektrometer möglich wäre. Gerade für große Cluster, bei denen auch das mögliche Vorliegen verschiedener Isomere berücksichtigt werden muß, stellt sich als wichtige Aufgabe die experimentelle Verifizierung von geometrischer und elektronischer Struktur. Insbesondere die Untersuchungen dieser Systeme mittels Photoelektronen- und Schwingungsspektroskopie sollten zu einem besseren Verständnis der Reaktivität führen und Aufklärung über die Bindungsverhältnisse in Cluster-Substrat-Komplexen liefern.

Anhang

Quellenverzeichnis

- [1] H. Haberland (Hrsg.), *Clusters of Atoms and Molecules I* (Springer Series in Chemical Physics **52**). Springer-Verlag, Berlin, 1995
- [2] A. W. Castleman, Jr., R. G. Keesee: *Clusters: Properties and Formation*. Ann. Rev. Phys. Chem. **37** (1986) 525-50
- [3] W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen: *Electronic Shell Structure and Metal Clusters*. Solid State Phys. **40** (1987) 93-181
- [4] K. H. Meiwes-Broer: *Electronic Properties of Free and Supported Metal Clusters Studied by Photoelectron Spectroscopy*. Appl. Phys. A **55** (1992) 430-41
- [5] D. C. Parent, S. L. Anderson: *Chemistry of Metal and Semimetal Cluster Ions*. Chem. Rev. **92** (1992) 1541-65
- [6] J. Jortner: *Cluster size effects*. Z. Phys. D **24** (1992) 247-75
- [7] A. W. Castleman, Jr., K. H. Bowen Jr.: *Clusters: Structure, Energetics, and Dynamics of Intermediate States of Matter*. J. Phys. Chem. **100** (1996) 12911-44
- [8] M. B. Knickelbein: *Reactions of Transition Metal Clusters with Small Molecules*. Ann. Rev. Phys. Chem. **50** (1999) 79-115
- [9] R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor, A. Kaldor: *Free Iron Clusters React Readily with O₂ and H₂S but Are Inert toward Methane*. J. Phys. Chem. **89** (1985) 566-69
- [10] W. F. Hoffman III, E. K. Parks, G. C. Nieman, L. G. Pobo, S. J. Riley: *The kinetics of reactions of nickel clusters with hydrogen and deuterium*. Z. Phys. D **7** (1987) 83-89
- [11] P. S. Bechthold, E. K. Parks, B. H. Weiller, L. G. Pobo, S. J. Riley: *Chemical Reactions of Small Gas Phase Metal Clusters*. Z. Phys. Chem. NF **169** (1990) 101-22
- [12] M. Andersson, J. L. Persson, A. Rosén: *Reactivity of (Fe)_n, (Co)_n, and (Cu)_n Clusters with O₂ and D₂ Studied at Single-Collision Conditions*. J. Phys. Chem. **100** (1996) 12222-34
- [13] J. B. Griffin, P. B. Armentrout: *Guided ion beam studies of the reactions of Fe_n⁺ (n= 2-18) with O₂: Iron cluster oxide and dioxide bond energies*. J. Phys. Chem. **106** (1997) 4448-62
- [14] L. Holmgren, M. Andersson, A. Rosén: *N₂ on tungsten clusters: Molecular and dissociative adsorption*. J. Chem. Phys. **109** (1998) 3232-39
- [15] E. K. Parks, K. P. Kerns, S. J. Riley: *The structure of Ni₄₆, Ni₄₇, and Ni₄₈*. J. Chem. Phys. **114** (2001) 2228-36
- [16] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman: *Onset of catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties*. Science **281** (1998) 1647-50

- [17] D. R. Rainer, D. W. Goodman: *Metal clusters on ultrathin oxide films: model catalysts for surface science studies*. J. Mol. Catal. A **131** (1998) 259-83
- [18] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman: *When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts*. J. Phys. Chem. A **103** (1999) 9573-78
- [19] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.-D. Schneider: *Tuning the oxidation of carbon monoxide using nanoassembled model catalysts*. Chem. Phys. **262** (2000) 189-200
- [20] Y. Shi, K. M. Ervin: *Catalytic oxidation of carbon monoxide by platinum cluster anions*. J. Chem. Phys. **108** (1998) 1757-60
- [21] P. Schnabel, K. G. Weil, M. P. Irion: *Nachweis der katalytischen Aktivität eines nackten Clusters in der Gasphase*. Angew. Chem. **104** (1992) 633-35
- [22] G. A. Somorjai: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994
- [23] D. W. Goodman: *Correlations between Surface Science Models and "Real-World" Catalysts*. J. Phys. Chem. **100** (1996) 13090-102
- [24] P. W. Jacobs, G. A. Somorjai: *Conversion of heterogeneous catalysis from art to science: the surface science of heterogeneous catalysis*. J. Mol. Catal. A **131** (1998) 5-18
- [25] G. Ertl: *Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse*. Angew. Chem. **102** (1990) 1258-66
- [26] B. C. Gates: *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992
- [27] H. S. Taylor: *A Theory of the Catalytic Surface*. Proc. R. Soc. (London) A **108** (1925) 105-11
- [28] H. T. Deng, K. P. Kerns, A. W. Castleman, Jr.: *Formation, Structures, and Reactivities of Niobium Oxide Cluster Ions*. J. Phys. Chem. **100** (1996) 13386-93
- [29] E. F. Fialko, A. V. Kikhtenko, V. B. Goncharov, K. I. Zamaraev: *Similarities between Reactions of Methanol with Mo_xO_y^+ in the Gas Phase and over Real Catalysts*. J. Phys. Chem. B **101** (1997) 5772-73
- [30] E. F. Fialko, A. V. Kikhtenko, V. B. Goncharov, K. I. Zamaraev: *Molybdenum Oxide Cluster Ions in the Gas Phase: Structure and Reactivity Small Molecules*. J. Phys. Chem. A **101** (1997) 8607-13
- [31] M. Beyer, C. Berg, G. Albert, U. Achatz, S. Joos, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey: *Dinitrogen and Carbon Dioxide Fixation by Transition Metal Oxo Complexes*. J. Am. Chem. Soc. **119** (1997) 1466-67
- [32] M. Kinne, A. Heidenreich, K. Rademann: *Reaktionen selektierter Bismutoxidcluster-Kationen mit Propen*. Angew. Chem. **110** (1998) 2637-39
- [33] M. Kinne, K. Rademann: *Depletion of bismuth oxide clusters by reaction with propylene*. Chem. Phys. Lett. **284** (1998) 363-8

- [34] W. D. Vann, R. L. Wagner, A. W. Castleman, Jr.: *Gas-Phase Reactions of Nickel Oxide Clusters with Nitric Oxide. 1. Formation of Nitrogen Dioxide on Nickel Oxide Cluster Anions*. J. Phys. Chem. A **102** (1998) 1708-18
- [35] W. D. Vann, R. L. Wagner, A. W. Castleman, Jr.: *Gas-Phase Reactions of Nickel and Nickel-Rich Oxide Cluster Anions with Nitric Oxide. 2. The Addition of Nitric Oxide, Oxidation of Nickel Clusters, and the Formation of Nitrogen Oxide Anions*. J. Phys. Chem. A **102** (1998) 8804-11
- [36] W. D. Vann, R. C. Bell, A. W. Castleman, Jr.: *Gas-Phase Reactions of Nickel and Nickel Oxide Clusters with Nitrogen Oxides. 3. Reactions of Cations with Nitric Oxide*. J. Phys. Chem. A **103** (1999) 10846-50
- [37] W. D. Vann, A. W. Castleman, Jr.: *Gas-Phase Reactions of Nickel and Nickel Oxide Clusters with Nitrogen Dioxide. 4. Continued Kinetic and Mechanistic Investigation of Nickel Cluster Reactions with NO_x-Gases*. J. Phys. Chem. A **103** (1999) 847-57
- [38] R. C. Bell, K. A. Zemski, K. P. Kerns, H. T. Deng, A. W. Castleman, Jr.: *Reactivities and Collision-Induced Dissociation of Vanadium Oxide Cluster Cations*. J. Phys. Chem. A **102** (1998) 1733-42
- [39] R. C. Bell, K. A. Zemski, A. W. Castleman, Jr.: *Gas-Phase Chemistry of Vanadium Oxide Cluster Cations. 1. Reactions with C₂F₆ and CH₃CF₃*. J. Phys. Chem. A **102** (1998) 8293-99
- [40] R. C. Bell, K. A. Zemski, A. W. Castleman, Jr.: *Gas-Phase Chemistry of Vanadium Oxide Cluster Cations. 2. Reactions with CH₂F₂*. J. Phys. Chem. A **103** (1999) 2992-98
- [41] R. C. Bell, K. A. Zemski, A. W. Castleman, Jr.: *Size-Specific Reactivities of Vanadium Oxide Cluster Cations*. J. Cluster Sci. **10** (1999) 509-24
- [42] K. A. Zemski, R. C. Bell, A. W. Castleman, Jr.: *Reactivities of tantalum oxide cluster cations with unsaturated hydrocarbons*. Int. J. Mass Spectr. **184** (1999) 119-28
- [43] K. A. Zemski, R. C. Bell, A. W. Castleman, Jr.: *Reactions of Tantalum Oxide Cluster Cations with 1-Butene, 1,3-Butadiene, and Benzene*. J. Phys. Chem. A **104** (2000) 5732-41
- [44] R. C. Bell, K. A. Zemski, D. R. Justes, A. W. Castleman, Jr.: *Formation, structure and bond dissociation thresholds of gas-phase vanadium oxide cluster ions*. J. Chem. Phys. **114** (2001) 798-811
- [45] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, electronic release*, 6. Aufl., Wiley-VCH, 1998
- [46] J. D. Burchington, C. T. Kartisek, R. K. Grasselli: *Surface Intermediates in Selective Propylene Oxidation and Ammoxidation over Heterogeneous Molybdate and Antimonate Catalysts*. J. Catal. **87** (1984) 363-80

- [47] L. C. Glaeser, J. F. Brazdil, M. A. Hazle, M. Mehicic, R. K. Grasselli: *Identification of Active Oxide Ions in a Bismuth Molybdate Selective Oxidation Catalysts*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1**, **81** (1985) 2903-12
- [48] G. I. Golodets, in G. Centi, F. Triffró (Hrsg.): *New Developments in Selective Oxidation* (Stud. Surf. Sci. Catal. **55**). Elsevier, Amsterdam, 1990, S. 693-700
- [49] W. Martir, J. H. Lunsford: *The Formation of Gas-Phase pi-Allyl Radicals from Propylene over Bismuth Oxide and gamma-Bismuth Molybdate Catalysts*. J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 3728-32
- [50] H. E. Swift, J. E. Bozik, J. A. Ondrey: *Dehydrodimerization of Propylene Using Bismuth Oxide as the Oxidant*. J. Catal. **21** (1971) 212-24
- [51] M. G. White, J. W. Hightower: *Oxidative Dehydrogenation Dimerization of Propylene over Bismuth Oxide: Kinetic and Mechanistic Studies*. J. Catal. **82** (1983) 185-95
- [52] M. Kinne: *Erzeugung, Stabilität und Reaktivität von Antimonoxid- und Bismutoxidclustern*, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 1998
- [53] M. Bienati, V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci: *Theoretical Study of the Reactivity of Bismuth Oxide Cluster Cations with Ethene in the Presence of Molecular Oxygen*. J. Phys. Chem. A **104** (2000) 6983-92
- [54] J. Ross (Hrsg.): *Molecular Beams* (Adv. Chem. Phys. **10**). Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1966
- [55] G. Scoles (Hrsg.): *Atomic and Molecular Beam Methods* (**1**). Oxford University Press, New York, Oxford, 1988
- [56] G. Scoles (Hrsg.): *Atomic and Molecular Beam Methods* (**2**). Oxford University Press, New York, Oxford, 1992
- [57] D. R. Herschbach: *Molekulare Dynamik chemischer Elementarreaktionen (Nobel-Vortrag)*. Angew. Chem. **99** (1987) 12351-1275
- [58] M. P. Irion, P. Schnabel: *Chemical Reactions of Metal Cluster Cations in a Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **96** (1992) 1091-100
- [59] V. E. Bondybey, M. K. Beyer: *Temperature Effects in Transition Metal Ion and Cluster Ion Reactions*. J. Phys. Chem. A **105** (2001) 951-60
- [60] P. Fayet, L. Wöste: *Production and Study of Metal Cluster Ions*. Surf. Sci. **156** (1985) 134-39
- [61] M. F. Jarrold: *Drift Tube Studies of Atomic Clusters*. J. Phys. Chem. **99** (1995) 11-21
- [62] D. J. Trevor, R. L. Whetten, D. M. Cox, A. Kaldor: *Gas-Phase Platinum Cluster Reactions with Benzene and Several Hexanes: Evidence of Extensive Dehydrogenation and Size-Dependent Chemisorption*. J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 518-19

- [63] S. C. Richtsmeier, E. K. Parks, K. Liu, L. G. Pobo, S. J. Riley: *Gas phase reactions of iron clusters with hydrogen. I. Kinetics*. J. Chem. Phys. **82** (1985) 3659-65
- [64] M. E. Geusic, M. D. Morse, S. C. O'Brien, R. E. Smalley: *Surface reactions of metal clusters I: The fast flow cluster reactor*. Rev. Sci. Instr. **56** (1985) 2123-30
- [65] L. Bewig, U. Buck, C. Mehlmann, M. Winter: *Ionization induced fragmentation of size selected neutral sodium clusters*. J. Chem. Phys. **100** (1994) 2765-76
- [66] A. Goerke, G. Leipelt, H. Palm, C. P. Schulz, I. V. Hertel: *Reactive scattering of sodium clusters with molecular oxygen*. Z. Phys. D (1995) 311-20
- [67] M. Kappes, S. Leutwyler, in G. Scoles (Hrsg.): *Atomic and Molecular Beam Methods (1)*. Oxford University Press, New York, 1988, S. 380-415
- [68] P. Milani, S. Iannotta: *Cluster Beam Synthesis of Nanostructured Materials*, Springer Berlin, 1999
- [69] A. Kantrowitz, J. Grey: *A high Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical*. Rev. Sci. Instr. **22** (1951) 328-32
- [70] E. W. Becker, K. Bier, W. Henkes: *Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekülen*. Z. Phys. **146** (1956) 333-38
- [71] O. F. Hagen: *Nucleation and growth of Clusters in Expanding Nozzle Flows*. Surf. Sci. **106** (1981) 101-16
- [72] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel: *Generation of Metal Clusters Containing from 2 to 500 Atoms*. Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 821-24
- [73] W. Schulze, F. Frank, K.-P. Charlé, B. Tesche: *The Preparation of Metal Clusters and Molecules by Means of the Gas Aggregation Technique*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88** (1984) 263-5
- [74] T. P. Martin: *Compound clusters produced by the reaction of elemental vapours*. J. Chem. Phys. **81** (1984) 4426-32
- [75] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall: *A new type of cluster and cluster ion source*. Z. Phys. D **20** (1991) 413-15
- [76] H. R. Siekmann, C. Lüder, J. Faermann, H. O. Lutz, K. H. Meiwes-Broer: *The pulsed arc cluster ion source (PACIS)*. Z. Phys. D **20** (1991) 417-20
- [77] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley: *Laser production of supersonic metal cluster beams*. J. Chem. Phys. **74** (1981) 6511-12
- [78] V. E. Bondybey, J. H. English: *Laser induced fluorescence of metal clusters produced by laser vaporization: Gas phase spectrum of Pb₂*. J. Chem. Phys. **74** (1981) 6978-79
- [79] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor: *Photoionization Measurements on isolated Iron-Atom Clusters*. Chem. Phys. Lett. **99** (1983) 161-66

- [80] A. W. Castleman, Jr., A. C. Harms, R. E. Leuchtner: *Gas phase reactivity of thermal metal clusters*. Z. Phys. D **19** (1991) 343-46
- [81] J. Berkowitz, W. A. Chupka: *Mass Spectrometric Study of Vapor Ejected from Graphite and Other Solids by Focused Laser Beams*. J. Chem. Phys. **40** (1964) 2735-36
- [82] S. Nonose, Y. Sone, K. Onodera, S. Sudo, K. Kaya: *Structure and Reactivity of Bimetallic Co_nV_m Clusters*. J. Phys. Chem. **94** (1990) 2744-46
- [83] A. Nakajima, S. Nagao, H. Takeda, T. Kurikawa, K. Kaya: *Multiple dumbbell structures of vanadium- C_{60} clusters*. J. Chem. Phys. **107** (1997) 6491-4
- [84] J.-b. Liu, C.-y. Han, W.-j. Zheng, Z. Gao, Q.-h. Zhu: *Formation of lead/sulfur binary cluster ions by laser ablation*. Int. J. Mass Spectr. **189** (1999) 147-56
- [85] P. Liu, C. Han, Z. Gao, F. Kong, Q. Zhu: *Study of Reactions of Silver and Sulfur Clusters*. J. Phys. Chem. B **103** (1999) 3337-39
- [86] B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Castleman, Jr.: *$\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$ -Metallo-carbohedrenes: A New Class of Molecular Clusters?* Science **155** (1992) 1411-13
- [87] H. Sakurai, A. W. Castleman, Jr.: *Titanium-Carbon Clusters: New Evidence for High Stability of Neutral Met-Cars*. J. Phys. Chem. A **10** (1997) 7695-98
- [88] J. W. Lauher: *The Bonding Capabilities of Transition Metal Clusters*. J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 5305-14
- [89] B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Castleman, Jr.: *Chemistry and kinetics of size-selected cobalt cluster cations at thermal energies. 1. Reactions with CO*. J. Chem. Phys. **96** (1992) 8177-86
- [90] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher: *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, 5. Aufl., Vieweg Wiesbaden, 1992
- [91] E. W. Schlag (Hrsg.): *Time-of-Flight Mass Spectrometry and its Applications (Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 131)* Elsevier, 1994
- [92] R. J. Cotter (Hrsg.): *Time-of-Flight Mass Spectrometry (ACS Symposium Series 549)*. ACS, Washington, DC, 1994
- [93] W. C. Wiley, I. H. McLaren: *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*. Rev. Sci. Instr. **26** (1955) 1150-57
- [94] D. R. Lide, H. P. R. Frederikse (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics* CRC Press, 76. Aufl., Boca Raton, 1995
- [95] *SIMION 3D, Version 6.0*. Princeton Electronic Systems, Inc., 1995
- [96] N. R. Daly: *Scintillation Type Mass Spectrometer Ion Detector*. Rev. Sci. Instr. **31** (1960) 264-67
- [97] D. Bahat, O. Cheshnovski, U. Even, N. Lavie, Y. Magen: *Generation and Detection of Intense Cluster Beams*. J. Phys. Chem. **91** (1987) 2460-62

- [98] J. Mühlbach, P. Pfau, K. Sattler, E. Recknagel: *Inert Gas Condensation of Metal Microclusters*. Z. Phys. B **47** (1982) 233-7
- [99] R. E. Walstedt, R. F. Bell: *Ionization and fragmentation of Bi microclusters by electron impact*. Phys. Rev. A **33** (1986) 2830-32
- [100] M. E. Geusic, R. R. Freeman, M. A. Duncan: *Photofragmentation of antimony and bismuth cluster cations at 248 nm*. J. Chem. Phys. **88** (1988) 163-66
- [101] M. E. Geusic, R. R. Freeman, M. A. Duncan: *Neutral and Ionic clusters of antimony and bismuth: A comparison of magic numbers*. J. Chem. Phys. **89** (1988) 223-29
- [102] M. Gausa, R. Kaschner, G. Seifert, J. H. Faehrmann, H. O. Lutz, K.-H. Meiwes-Broer: *Photoelectron investigations and density functional calculations of anionic Sb_n^- and Bi_n^- clusters*. J. Chem. Phys. **104** (1996) 9719-28
- [103] S. W. Benson: *Some Observations on the Thermochemistry and Kinetics of Peroxy Radicals*. J. Phys. Chem. **100** (1996) 13544-47
- [104] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, Oxford, 1994
- [105] H. T. Deng, Y. Okada, M. Voltin, A. W. Castleman, Jr.: *Gas Phase Antimony/Magnesium/Oxygen Clusters*. J. Phys. Chem. **98** (1994) 9350-53
- [106] M. Kinne, T. M. Bernhardt, B. Kaiser, K. Rademann: *Formation and stability of antimony and bismuth oxide clusters: a mass spectrometric investigation*. Int. J. Mass Spectr. Ion Proc. **167/168** (1997) 161-72
- [107] M. R. France, J. W. Buchanan, J. C. Robinson, S. H. Pullins, R. B. King, J. L. Tucker, M. A. Duncan: *Antimony and Bismuth Oxide Clusters: Growth and Decomposition of New Magic Clusters*. J. Phys. Chem. A **101** (1997) 6214-21
- [108] B. V. Reddy, P. Jena: *Signature of crystalline order in ultra-small metal-oxide clusters*. Chem. Phys. Lett. **288** (1998) 253-60
- [109] B. Kaiser, T. M. Bernhardt, M. Kinne, K. Rademann, A. Heidenreich: *Formation, stability, and structures of antimony oxide cluster ions*. J. Chem. Phys. **110** (1999) 1437-49
- [110] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, L. S. Deming: *The Molecular Structure of P_4O_6 , P_4O_8 , P_4O_{10} and As_4O_6 by Electron Diffraction*. J. Chem. Phys. **5** (1937) 626-36
- [111] G. C. Hampson, A. J. Stosick: *The Molecular Structure of Arsenious Oxide, As_4O_6 , Phosphorus Trioxide, P_4O_6 , Phosphorus Pentoxide, P_4O_{10} , and Hexamethyltetramine, $(CH_2)_6N_4$, by Electron Diffraction*. J. Am. Chem. Soc. **60** (1938) 1814-22
- [112] P. Pyykkö: *Relativistic Effects in Structural Chemistry*. Chem. Rev. **88** (1988) 563-94
- [113] M. Bienati, V. Bonacic-Koutecky, *Persönliche Mitteilung*, 2000
- [114] R. D. Levine, R. B. Bernstein: *Molekulare Reaktionsdynamik*, B. G. Teubner Stuttgart, 1991

- [115] A. Eucken: *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen*, **I/1**, 6. Aufl., Springer, Berlin, 1950
- [116] W. A. Roth, K. Scheel: *Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen*, **1. Erg.Bd.**, 5. Aufl., Springer, Berlin, 1927
- [117] J. L. Franklin (Hrsg.): *Ion-Molecule Reactions, Vol. 1 and 2*, Plenum Press, New York, 1972
- [118] L. H. William (Hrsg.): *Dynamics of Ion-Molecule Reactions (Adv. Classical Trajectory Methods 2)*. JAI Press, Greenwich, London, 1994
- [119] M. P. Langevin: *Une formule fondamentale de théorie cinétique*. Ann. Chim. Phys. **5** (1905) 245-88
- [120] G. Gioumoussis, D. P. Stevenson: *Reactions of Gaseous Molecule Ions with Gaseous Molecules. V. Theory*. J. Chem. Phys. **29** (1958) 294-99
- [121] M. Henchman, in J. L. Franklin (Hrsg.): *Ion-Molecule Reactions Vol. 1*. Plenum Press, New York, 1972
- [122] E. Uggerud, P. J. Derrick: *Mechanism of Energy Transfer in Collisional Activation of Kilolectron-Volt Macromolecular Ions*. Z. Naturf. **44a** (1989) 245-46
- [123] E. Uggerud, P. J. Derrick: *Theory of Collisional Activation of Macromolecules. Impulsive Collisions of Organic Ions*. J. Phys. Chem. **95** (1991) 1430-36
- [124] M. F. Jarrold, E. C. Honea: *Dissociation of Large Silicon Clusters: The Approach to Bulk Behavior*. J. Phys. Chem. **95** (1991) 9181-85
- [125] M. Maier-Borst: *Strukturbestimmung kleiner Cluster mittels Gasphasen-Ionenchromatographie*, Dissertation, Konstanz, 1997
- [126] F. R. Mayo: *Free-Radical Autoxidations of Hydrocarbons*. Acc. Chem. Res. **1** (1968) 193-201
- [127] K. U. Ingold: *Peroxy Radicals*. Acc. Chem. Res. **2** (1969) 1-9
- [128] F. R. Mayo, A. A. Miller, G. A. Russell: *The Oxidation of Unsaturated Compunds. IX. The Effect of Structure on the Rates and Products of Oxidation of Unsaturated Compounds*. J. Am. Chem. Soc. **80** (1957) 2500-07
- [129] D. E. Van Sickle, F. R. Mayo, R. M. Arluck: *Liquid-Phase Oxidations of Cyclic Alkenes*. J. Am. Chem. Soc. **87** (1965) 4824-32
- [130] D. E. Van Sickle, F. R. Mayo, R. M. Arluck: *Liquid-Phase Oxidations of Cyclopentene*. J. Am. Chem. Soc. **87** (1965) 4832-37
- [131] M. Bienati: *Ab Initio Study of the chemical reactivity of metal clusters and metal oxide clusters*, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 2001

Publikationsliste

U. W. Pohl, C. Möller, K. Knorr, W. Richter, J. Gottfriedsen, H. Schumann, K. Rademann, A. Fielicke: *Tertiarybutylhydrazine: a new precursor for the MOVPE of Group III-nitrides*. Mater. Sci. Engin. B 59 (1999) 20-23.

K. Rademann, A. Fielicke, A. Pramann: *Struktur und Reaktivität von Metall- und Metalloxid-clustern in Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin - 100 Jahre Chemische Institute in der Hessischen Strasse*. B. Kaiser, W. Rettig (Hrsg.), Verlag für Marketing und Kommunikation, Worms (2000) 96-101

A Fielicke, K Rademann: *Interaction of Bismuth Oxide Cluster Cations with Alkenes and Molecular Oxygen: Bi_4O_6^+ , a Possible Reactive Center for Alkene Oxidation*. J. Phys. Chem. A 104 (2000) 6979-82

Danksagung

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Insbesondere danke ich

Herrn Prof. Klaus Rademann, in dessen Arbeitsgruppe ich diese Arbeit ausführen konnte für die Unterstützung, vielfältigen Anregungen und die gewährten Freiheiten bei der Auswahl und Umsetzung des Arbeitsthemas,

Frau Prof. Vlasta Bonacic-Koutecký und Herrn Dr. Massimiliano Bienati für die anregenden Gespräche und das fruchtbare Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment, das entscheidend zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse beitrug,

Herrn PD Dr. Bernhard Kaiser und Herrn Dipl.-Phys. Jörg Opitz für zahlreiche Diskussionen und praktische Ratschläge,

den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Frau Hanna Kaukel und Frau Elisabeth Ehlers sowie Herrn Dr. Wolfgang Christen, Herrn Dipl.-Ing. Markus Heyde, Frau Dipl.-Chem. Claudia Ritter, Herrn Dipl.-Phys. Bert Stegemann, Frau Cand. Chem. Maria Kulawik und Frau Cand. Chem. Stephanie Schlabbach für diverse Hilfestellungen und vor allem die freundliche Arbeitsumgebung die sie mir bereiteten,

den ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dr. Thorsten M. Bernhardt, Dr. Markus Kinne und Dr. Axel Pramann für ihre Hilfen, die mir den Einstieg in die Welt der Molekularstrahlen und Cluster erleichterten,

Herrn F. Waterstradt stellvertretend für alle Mitarbeiter der Feinmechanischen Werkstatt des Institutes, die wesentliche Komponenten des Experimentes prompt und zuverlässig anfertigten,

Herrn Prof. N. P. Ernsting für den zur Verfügung gestellten Nd:YAG Laser, der sich für den stabilen Verlauf des Experimentes als essentiell erwies,

schließlich meinem Freund Dominique Sertel für unendlich viel Geduld und Unterstützung.

Lebenslauf

André Fielicke

geboren am 16.12.1971 in Eberswalde

Eltern: Renate Sohra, geb. Fielicke
Klaus Sohra

Schulbildung: 1978-1984 17. Polytechnische Oberschule in Berlin-Prenzlauer Berg
1984-1986 1. Polytechnische Oberschule in Berlin-Marzahn
1986-1990 Spezialschule mathematisch-naturwissenschaftlich-technischer
Richtung "Heinrich Hertz" in Berlin-Friedrichshain
06.07.1990 Abschluß der Allgemeinen Hochschulreife

Zivildienst: 1990-1991 Betreuer an der Schule für geistig Behinderte in Berlin-Marzahn

Studium: 1991-1996 Studium der Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin
06.08.1993 Vordiplom
1995-1996 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. K. Rademann an
der HU Berlin: „Massenspektroskopische Untersuchungen zur
Oxydation von Alkenen an Silber(I)-oxid und Titansilikalithen:
Heterogene Gasphasenoxydationen“
30.07.1996 Diplom in Chemie
1996-2001 Anfertigung der Promotionsarbeit in der Arbeitsgruppe von
Prof. K. Rademann an der HU Berlin

Beschäftigungsverhältnisse:

1993-1996 Studentische Hilfskraft/Tutor an der Humboldt-Universität zu
Berlin
1996 Studentische Hilfskraft an der Technischen Universität Berlin
1996-2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie der
Humboldt-Universität zu Berlin

Erklärung

Hiermit versichere ich, André Fielicke, geboren am 16. 12. 1971 in Eberswalde, die vorliegende Dissertation selbst verfaßt und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Berlin, den 06.03.2001